

Рев. А-1169

-302



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

TARTUSKOJO GOСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

ALUSTATUD 1893. a.

VIIRIK 302 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ в 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ

VIII



TARTU 1972

Per. A-1169-302

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

TARTU SKOGO GOSUDARSTVENNOGO UNIVERSITETA
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

ALUSTATUD 1893. a.

VIINIK 302 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ В 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ
VIII

TARTU 1972

Redaktsioonikolleegium:

M.-L. Allsalu, T. Ilomets, V. Palm, U. Palm (vastutav toimetaja),
V. Past, L. Suit

Редакционная коллегия:

М.-Л. Аллсалу, Т. Иломес, В. Пальм, У. Пальм (ответственный редактор),
В. Паст, Л. Суйт

P,

Tartu Riikliku Olikooli
Raamatukogu

73040

ХРОНОПЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Л. Тохвер, Ю. Тамм, В. Паст
Кафедра неорганической химии

Различными гальваностатическими методами изучено состояние поверхности электрополированных никелевых электродов в 0,5 М растворе КОН в области потенциалов от $-0,3$ в до $0,5$ в. Установлено, что величина имеющегося на дифференциальной хронопотенциограмме максимума при потенциалах $0,2-0,35$ в соответствует образованию монослоя $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Переменная анодная и катодная поляризация никелевого электрода приводит к понижению перенапряжения катодного выделения водорода, причем фактор шероховатости поверхности практически не изменяется.

В настоящей работе наряду с изучением состояния поверхности при катодных потенциалах значительное внимание было уделено процессам, протекающим на никелевом электроде при потенциалах несколько положительнее потенциала обратимого водородного электрода в исследуемом растворе, что служит продолжением ранее проведенных исследований адсорбционных свойств никелевого электрода [1].

В электрохимической литературе нет единого мнения о процессах, которые протекают на никелевых электродах в щелочной среде при небольших положительных потенциалах. Одни авторы [2] считают, что наблюдаемая на анодной кривой зарядения задержка или максимум на потенциодинамической кривой при потенциалах $\varphi_{\text{м}}^* = -0,25-0,4$ в (величина потенциала максимума $\varphi_{\text{м}}$ зависит от скорости изменения потенциала при снятии кривой) обусловлен, в основном, ионизацией прочно связанного с поверхностью никеля атомарного водорода. Более широко распространено мнение, что этот максимум связан главным образом с обра-

* Все потенциалы даны по отношению к водородному электроду в исследуемом растворе.

зованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [3, 4]. Однако нет достаточно сведений о глубине окисления поверхности. Согласно [3] при потенциале максимума $\Phi_{\text{м}}$ на поверхности никелевого электрода уже имеется монослой $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Целью настоящей работы является изучение адсорбционных свойств никелевого электрода в щелочной среде гальваностатическими методами в области потенциалов от $-0,3$ в до $0,5$ в.

Исследуемым объектом служили никелевые электроды из металла высокой степени чистоты электроннолучевой плавки. Перед каждым опытом электроды после механической зачистки электрохимически полировались в растворе серной кислоты. Такая обработка позволяла получить электроды с очень гладкой поверхностью, величину которой можно точно определить из начальных участков кривых спада катодного потенциала после выключения внешней поляризации [1]. Измерения проводились в $0,5$ М растворе КОН, приготовленном из щелочи квалификации «ос. ч.», после катодной очистки в течение 40 часов на сменяемых серебряных и никелевых электродах. Электрополированные электроды под катодным потенциалом вводились в очищенный раствор, который дополнительно насыщался водородом в течение 3—4 часов, причем потенциал электрода выдерживался при $-0,25 \div -0,28$ в. Кривые перенапряжения катодного выделения водорода измерялись в начале опыта и после хронопотенциометрических измерений. Для определения истинной поверхности электрода снимались кривые спада катодного потенциала с исходного потенциала $-0,3$ в. После этих предварительных измерений приступали к определению адсорбционных свойств электрода путем снятия гальваностатических кривых переключения тока с катодного на анодный.

Результаты и обсуждение

Рассчитанная из начальных участков кривых спада катодного потенциала емкость электрода имела величину $18\text{--}20$ мкф/см^2 видимой поверхности, что указывает на очень малую шероховатость поверхности электрополированных никелевых электродов. Это позволяет более точно определить количество электричества, расходуемого на разные процессы во время снятия кривой переключения на единицу истинной поверхности.

Кривые переключения снимались осциллографически током $i_a = 0,05\text{--}0,2$ ма/см^2 , начиная с потенциалов $\Phi_{\text{н}} = -0,3; -0,25; -0,2; -0,15; -0,1; -0,05$ и $0,0$ в. Для более детального анализа явлений, наблюдаемых при невысоких катодных и анодных потенциалах, были рассчитаны дифференциальные кривые переключения (рис. 1). Из рис. 1 видно, что на C, Φ -кривых наблюдается

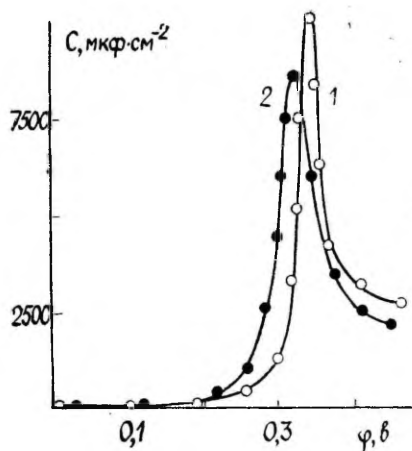


Рис. 1. Дифференциальные хронопотенциограммы при $\varphi_n = -0,3$ в и $i_a = 0,1$ мкА/см^2 : 1 — первая кривая; 2 — последующая кривая.

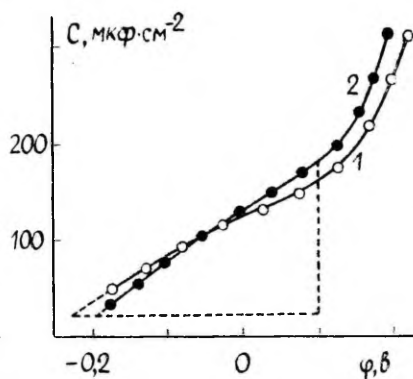


Рис. 2. Части дифференциальных хронопотенциограмм, применяемые для определения количества адсорбированного водорода: 1 — в начале опыта; 2 — после анодной «активации».

весьма острый максимум при потенциале φ_m , значение которого зависит от ряда факторов. Во-первых, φ_m зависит от плотности тока i_a и смещается с увеличением тока в сторону более положительных потенциалов, что указывает на некоторую необратимость процесса, протекающего при этих потенциалах. Во-вторых, φ_m зависит от числа кривых переключения, снятых до данной кривой, т. е. от предыстории электрода. Максимум на первой C, φ -кривой лежит при более положительных потенциалах, чем на последующих кривых (рис. 1). Аналогичное явление было описано в работе [3] при потенциодинамическом исследовании монокристаллических никелевых электродов. Небольшое смещение φ_m в сторону менее положительных потенциалов наблюдается и при снятии нескольких последующих хронопотенциограмм, однако этот сдвиг по величине заметно меньше наблюдаемого при переходе от первой кривой переключения ко второй. Также можно отметить, что максимум на первой дифференциальной хронопотенциограмме несколько выше, но уже по сравнению с последующими. Количество электричества, определенное из площади под максимумом на C, φ -кривой, было в пределах 440—580 мкКул/см^2 . Если принять, что для снятия с поверхности поликристаллического никеля монослоя атомарного водорода потребуется 240 мкКул/см^2 [5], то полученному количеству электричества соответствует заполнение поверхности 0,90—1,20 части монослоя веществом, образованным в результате двуэлектронного процесса. Поэтому, учитывая, что

термодинамическое значение равновесного потенциала реакции $\text{Ni} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ 0,15 в [6], разумно считать, что основным процессом, протекающим в области потенциалов 0,2—0,4 в, является окисление поверхности никеля с образованием монослоя $\text{Ni}(\text{OH})_2$. По-видимому, образование монослоя гидроокиси никеля связано с некоторой перестройкой кристаллической решетки поверхностного слоя металла, которая сохраняется в течение длительного времени и поэтому при снятии следующей кривой переключения окисление поверхности идет несколько легче (сдвиг φ_m в сторону менее положительных потенциалов). Определенная по кривым спада емкость электрода после снятия кривых переключения увеличивалась незначительно по сравнению с первоначальной величиной (увеличение емкости не превышало 15%), что указывает на отсутствие заметного разрыхления поверхности электрода при образовании $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Также не было обнаружено существенного изменения адсорбционных свойств никелевого электрода по отношению к атомарному водороду, количество которого определялось графическим интегрированием дифференциальных хронопотенциограмм до потенциала 0,1 в (рис. 2). Заполнение поверхности электрода атомарным водородом при потенциале -0,3 в было 0,08—0,10 части монослоя, независимо от количества кривых переключения, измеренных в данном опыте.

Изучение влияния величины катодного потенциала на скорость и полноту восстановления гидроокиси, наличие или отсут-

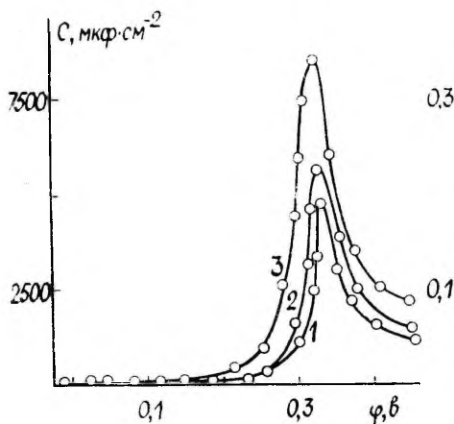


Рис. 3. Дифференциальные хронопотенциограммы, отвечающие разным условиям восстановления поверхности электрода: 1 — $\varphi_k = -0,3$ в, время восстановления $t = 1$ мин; 2 — $\varphi_k = -0,2$ в, $t = 1$ мин; 3 — $\varphi_k = 0,2$ в, $t = 30$ мин.

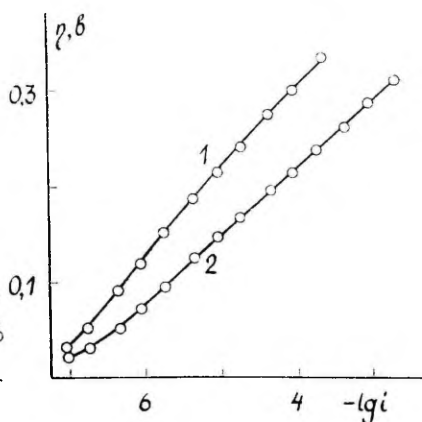


Рис. 4. Поляризационные кривые: 1 — в начале опыта, 2 — после анодной «активации».

ствие которой на поверхности электрода определялось по кривым переключения, показало, что при $\varphi \leq -0,25$ в образовавшаяся в ходе снятия кривой переключения тока гидроокись восстанавливается достаточно быстро (в течение менее одной минуты). Поляризация электрода при $\varphi \geq -0,20$ в даже в течение 30 минут не приводит к полному восстановлению поверхности (рис. 3).

Наблюдение за величиной перенапряжения катодного выделения водорода показало, что после снятия кривых переключения до 0,5 в перенапряжение значительно меньше первоначального значения, особенно непосредственно после включения катодного тока (рис. 4). Поляризация электрода при $\varphi \geq -0,25$ в повышает перенапряжение в течение первых 20—30 минут на 10—20 мв, вначале быстрее, затем все медленнее, но и после часовой поляризации перенапряжение остается на 0,06—0,08 в ниже первоначальной величины. Если кривые переключения снимались только до потенциала порядка 0,2 в, заметного понижения перенапряжения не наблюдалось. Из вышесказанного следует, что «активация» электрода наблюдается только в тех случаях, когда на поверхности никеля образуется значительное количество (порядка монослоя) гидроокиси никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паст В., Тамм Ю., Тунгел С., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **219**, 37 (1968).
Тохвер Л., Тамм Ю., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **265**, 14 (1970).
2. Franklin T. C., Hudson P. E., J. Electrochem. Soc., **114**, 568 (1967).
3. Weininger J. L., Breiter M. W., J. Electrochem. Soc., **110**, 484 (1963).
4. Weininger J. L., Breiter M. W., J. Electrochem. Soc., **111**, 707 (1964).
O'Brien R. N., Rao K. V. N., J. Electrochem. Soc., **112**, 1245 (1965).
Riisøen O., Acta Chem. Scand., **18**, 1961 (1964).
Лоодмаа В. Р., Хага М. Э., Паст В. Э., Изв. вузов, **9**, 794 (1966).
Гу Лин-ин, Шумилова Н. А., Багоцкий В. С., Электрохимия, **3**, 460 (1967).
5. Бурштейн Р. Х., Пшеничников А. Г., Ковалевская В. Д., Беляева М. Е., Электрохимия, **6**, 1756 (1970).
6. Латимер В., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Изд. ИЛ, М., 1954.

Поступила: 29/XI 1971.

NIKKELELEKTROODI ADSORPTSIOONILISTE OMADUSTE UURIMINE LEELISELISES LAHUSES KRONOPOTENTSIO-MEETRILISTE MEETODITEGA

L. Tohver, J. Tamm, V. Past

Resümee

Mitmesuguste galvanostaatiliste meetoditega uuriti elektro-poleeritud nikkelelektroodi pinnaolekut 0,5 M KOH lahuses potentsiaalide vahemikus $-0,3 \div -0,5$ V. Selgus, et diferentsiaalsetel krono-

potentsiogrammidel potentsiaalidel 0,2—0,35 V esineva maksimumi suurus vastab $\text{Ni}(\text{OH})_2$ monokihi tekkele. Elektroodi anoodne «aktiveerimine» alandab tunduvalt vesiniku katoodse eraldumise ülepinget, kusjuures elektroodi tõeline pindala praktiliselt ei suurene.

A CHRONOPOTENTIOMETRIC STUDY OF ADSORPTION PROPERTIES OF ELECTROPOLISHED NICKEL IN ALKALINE SOLUTIONS

L. Tohver, J. Tamm, V. Past

Summary

The surface state of electropolished nickel in 0.5 M KOH has been studied in the range of potentials $-0.3 \div 0.5$ V by various galvanostatic methods. It was realised, that the maximum at 0.2—0.35 V on the differential chronopotentiograms corresponds to the formation of a monolayer of $\text{Ni}(\text{OH})_2$. The anodic «activation» decreases the overpotential of the cathodic hydrogen evolution reaction without remarkable roughening of the electrode surface.

ИЗУЧЕНИЕ ИМПЕДАНСА НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

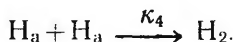
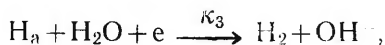
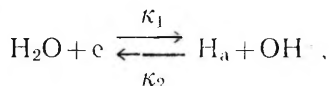
А. Саабас, Ю. Тамм

Кафедра неорганической химии

Изучен импеданс никелевого электрода в 0,5 М растворе КОН. Графический анализ частотной зависимости составляющих импеданса показал, что в области перенапряжений, превышающих 0,3 в, поведение никелевого электрода в первом приближении можно моделировать эквивалентной схемой, состоящей из параллельно соединенных емкости двойного слоя и сопротивления реакции.

Импедансные методы изучения кинетики электродных процессов неоднократно применялись для исследования механизма различных реакций, в том числе и для определения скорости отдельных стадий катодного выделения водорода [1—4]. Принимая во внимание то обстоятельство, что на катодно поляризуемом никелевом электроде в щелочном растворе имеется некоторое количество электрохимически активного водорода [5], можно сделать предположение, что по результатам импедансных измерений можно оценить соотношение скоростей реакций разряда и десорбции.

Общепринято, что катодное выделение водорода в щелочной среде происходит из молекулы воды:



Если лимитирующей стадией является перенос заряда через границу раздела металл-электролит, импеданс процесса моделируется наиболее простой эквивалентной схемой, состоящей из па-

параллельно соединенных емкости двойного слоя $C_{дв}$ и сопротивления реакции R_p , к которым последовательно подключено сопротивление раствора R_0 (рис. 1, схема А). Весьма удобным способом анализа эквивалентных схем является их изображение на комплексной плоскости [6]. Так, схема А в координатах Z' , iZ'' описывается полукругом, а в координатах Z' , $i\omega Z''$ — прямой (рис. 2), где Z' — активная и Z'' — реактивная составляющие

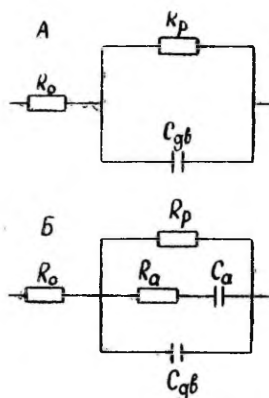


Рис. 1. Эквивалентные схемы, моделирующие импеданс электрода.

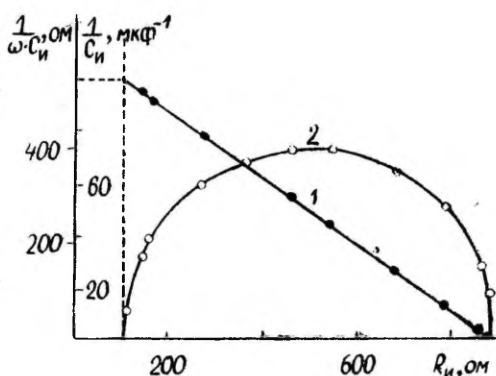


Рис. 2. Импеданс эквивалентной схемы А с параметрами $C_{дв}=1$ мкф, $R_p=800$ ом, $R_0=110$ ом при разных частотах в координатах: 1 — $1/C_n$, R_n ; 2 — $1/\omega C_n$, R_n .

импеданса, $i = \sqrt{-1}$, ω — круговая частота. Если импеданс исследуемой схемы компенсируется при помощи последовательно соединенных сопротивления R_n и емкости C_n , то $Z' = R_n$ и $Z'' = 1/C_n$. Если же в процессе катодного выделения водорода наблюдается адсорбция промежуточного продукта реакции — атомарного водорода, импеданс электрода моделируется эквивалентной схемой, которая содержит, кроме указанных элементов, еще адсорбционные сопротивление R_a и емкость C_a (рис. 1, схема Б). Эта эквивалентная схема моделирует импеданс электрода как в случае механизма электрохимической десорбции, так и рекомбинации.

Элементы эквивалентной схемы Б для механизма электрохимической десорбции связаны с константами скорости отдельных стадий следующим образом [2]:

$$R_p = \frac{RT}{F i_k \left(\alpha + \theta \frac{k_z}{k_1} \right)},$$

$$R_a = \frac{RT (k_1 + k_2 + k_3)^2}{F^2 k_1 k_2 (k_1 + k_2 - k_3)},$$

$$C_a = \frac{\Gamma_m F^2 k_1 k_2 (k_1 + k_2 - k_3)}{RT (k_1 + k_2 + k_3)^2},$$

$$\Theta = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3},$$

где Θ — степень заполнения поверхности атомарным водородом, Γ_m — число грамм-атомов адсорбированного водорода в монослое на 1 см^2 , α — коэффициент переноса (для упрощения считается равным для стадий разряда и электрохимической десорбции). В случае рекомбинационного механизма элементы эквивалентной схемы имеют несколько иное содержание [2]. В обоих случаях R_p совпадает с сопротивлением реакции постоянному току при том же перенапряжении.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов.

Измерения проводились на никелевых электродах цилиндрической формы диаметром $0,3\text{--}0,5 \text{ мм}$ из металла электронно-лучевой плавки. Рабочая поверхность электрода была $0,05\text{--}0,08 \text{ см}^2$. Перед каждым опытом электроды подвергались механической и электрохимической полировке. Во время переменноточных измерений нерабочая часть электрода была запрессована во фторопласт. Вспомогательным электродом служил цилиндрический никелевый электрод с рабочей поверхностью 10 см^2 . Катодная поляризация исследуемого электрода задавалась при помощи дополнительного электрода в отдельной части ячейки. Исследования проводились в $0,3\text{--}0,5 \text{ М}$ растворах КОН, приготовленных из щелочи марки «ос. ч.» и подвергнутых длительной катодной очистке.

Перед переменноточными измерениями снимались поляризационные кривые, которые были использованы для определения сопротивления реакции постоянному току. Импеданс никелевого электрода измерялся при помощи стандартного моста Р-568. Частотная зависимость импеданса изучалась в области потенциалов от $-0,1$ до $-0,5 \text{ в}$ (обратимый водородный электрод в исследуемом растворе) на частотах от 20 до $20\,000$ герц. Типичные результаты представлены на рис. 3 и 4. Из этих рисунков видно, что основная часть экспериментальных точек хорошо ложится на прямую или полукруг в соответствующих координатах, т. е. не наблюдается заметной дисперсии емкости с частотой. Графический анализ полученных результатов показал, что в области частот от 20 до $20\,000 \text{ гц}$ импеданс электрополированного никелевого электрода в первом приближении может быть моделирован экви-

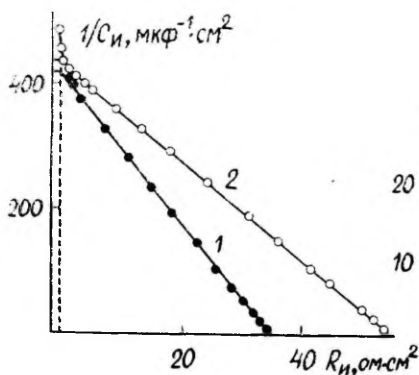


Рис. 3. Импеданс никелевого электрода в координатах $1/C_u$, R_u при потенциалах: 1 — $-0,5$ в; 2 — $-0,46$ в.

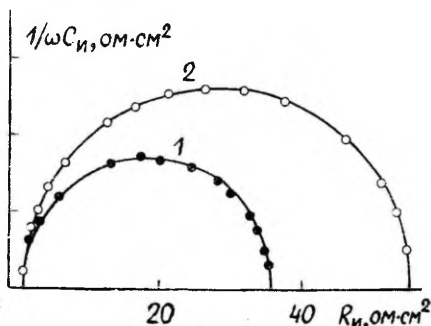


Рис. 4. Импеданс никелевого электрода в координатах $1/\omega C_u$, R_u при потенциалах: 1 — $0,50$ в; 2 — $0,46$ в.

валентной схемой, которая состоит из параллельно соединенных емкости двойного слоя $C_{дв}$ и сопротивления реакции R_p (схема А, рис. 1). Наблюдаемая некоторая тенденция проявления второй области на $1/C$, R — кривых указывает на то, что более точным приближением является схема Б (рис. 1), причем R_a и C_a невелики по сравнению с $C_{дв}$ и R_p . Проведенные расчеты подтвердили это предположение. Так, например, при $\varphi = -0,3$ в $R_0 = 40$ ом, $C_{дв} = 20$ мкф, $R_a = 8$ ом и $C_a = 3$ мкф, т. е. адсорбционные емкость и сопротивление действительно значительно меньше емкости двойного слоя и сопротивления реакции, и поэтому их отсутствие в эквивалентной схеме не вызывает значительных отклонений теоретической кривой от экспериментальной. Небольшое значение C_a указывает на то, что изменение заполнения поверхности никелевого электрода электрохимически активным водородом незначительно в области потенциалов от $-0,3$ до $-0,5$ в, что согласуется с результатами, полученными при помощи кривых спада перенапряжения после выключения катодной поляризации [5].

Значительный интерес представляет изучение импеданса при более высоких потенциалах (более низких плотностях тока), где по гальваностатическим данным имеются большие pseudocapacities. Однако это не удалось осуществить, поскольку для получения нужного для графического анализа спектра импеданса требуется значительно более широкая область частот, чем позволяет мост Р-568.

Выражаем глубокую благодарность В. Пасту за постоянный интерес к работе и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долин П., Эршлер Б., Ж. физ. химии, **14**, 886 (1940).
Долин П., Эршлер Б., Фрумкин А., Ж. физ. химии, **14**, 907 (1940).
Ershler B. V., Disc. Faraday Soc., **1**, 269 (1947).
Randles J.E.B., Disc. Faraday Soc., **1**, 11 (1947).
2. Батраков В. В., Иофа З. И., Электрохимия, **1**, 123 (1965).
3. Лейкис Д. И., Александрова Д. П., Электрохимия, **3**, 865 (1967).
4. Новосельский И. М., Гудина Н. И., Электрохимия, **5**, 670, 820 (1969).
5. Паст В. Э., Иофа З. А., Ж. физ. химии, **33**, 1230 (1959);
Тохвер Л., Тамм Ю., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **265**, 14 (1970).
6. Новосельский И. М., Электрохимия, **4**, 1077 (1968);
Егоров Л. Я., Новосельский И. М., Электрохимия, **5**, 274 (1969).

Поступила: 18/XI 1971.

NIKKELELEKTROODI IMPEDANTSI UURIMINE LEELISELISES LAHUSES

A. Saabas, J. Tamm

Resümee

Uuriti nikkelelektroodi impedantsi 0,5 M KOH lahuses. Impedantsi reaktiiv- ja aktiivkomponendi sagedusest sõltuvuse graafilise analüüsi alusel jõuti järeldusele, et esimeses lähenduses on nikkelelektroodi käitumine ülepingetel üle 0,3 V modelleeritav ekvivalentskeemiga, mis koosneb paralleelselt ühendatud kaksikkihi mahtuvusest ja reaktsiooni takistusest. Täpsemaks lähenduseks on ekvivalentskeem, mis sisaldab ka adsorptsioonilist takistust ja mahtuvust, kuid viimaste väärtused on oluliselt väiksemad kui reaktsiooni takistus ja kaksikkihi mahtuvus.

A STUDY OF THE IMPEDANCE OF A NICKEL ELECTRODE IN ALKALINE SOLUTION

A. Saabas, J. Tamm

Summary

The impedance of a nickel electrode in 0.5 M KOH has been studied. On the basis of the graphical analysis of the dependence of the electrode impedance on frequency it was concluded that the behaviour of nickel in the region of overpotentials above 0,3 V can be represented as a first approach by the equivalent circuit consisting of parallel combination of double layer capacity and reaction resistance. A more exact approximation is the equivalent circuit, which includes additionally adsorption resistance and capacity, but which values are essentially smaller than reaction resistance and double layer capacity.

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. Алумаа, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

По методу измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода изучена адсорбция бензилового спирта из 0,1 *N* раствора KF на висмуте. Оказалось, что бензиловый спирт значительно более поверхностно-активен на висмуте, чем на свободной поверхности раствора, а его активность на висмуте меньше, чем на ртути. Сравнение адсорбционных параметров бензилового спирта и фенола, рассчитанных на основе модели поверхностного слоя как двух параллельно соединенных конденсаторов, показывает, что π -электронное взаимодействие на положительно заряженной поверхности висмута при адсорбции бензилового спирта менее интенсивное, чем в случае адсорбции фенола.

Сравнение снижения пограничного натяжения на границах раздела ртуть/раствор ароматических соединений [1] и висмут/раствор ароматических соединений [2, 3, 4] с уменьшением поверхностного натяжения этих растворов показывает, что ароматические соединения на электродах более поверхностно-активны, чем на свободной поверхности раствора [1]. Сильно повышенная поверхностная активность ароматических соединений на металлических электродах является результатом взаимодействия π -электронов бензольного кольца с положительными зарядами поверхности металла. При этом, как показывает сравнение параметров адсорбированных на электродах молекул, π -электронное взаимодействие сильно зависит от материала электрода, а также от природы и расположения функциональных групп в бензольном кольце [1, 2, 3, 4]. Настоящая работа предпринята с целью сравнительного изучения адсорбционного поведения бензилового спирта $C_6H_5CH_2OH$ и фенола [5] на висмуте. Введение в молекулу фенола CH_2 -группы между ароматическим ядром и OH-группой приводит, в отличие от перехода от фенола к метилоксибензолам, к резкому затуханию эффекта полярного сопряжения, а в связи с этим — и к заметному уменьшению π -электронной плотности по

сравнению с фенолом. В основном этот эффект выражается в уменьшении полярности связи между кислородом и водородом. В силу этого молекула бензилового спирта практически не диссоциирует и в этом отношении приближается к алифатическим спиртам.

Адсорбция бензилового спирта на висмуте изучалась методом измерения дифференциальной емкости C в зависимости от потенциала φ с помощью импедансного моста Р-568 при частоте 200 гц. Измерения проводились при температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в 0,1 N растворе KF, содержащем добавки бензилового спирта в различных концентрациях, $c = 0,003 - 0,3 M$. Так как бензиловый спирт в растворах минеральных кислот химически неустойчив [6], то в настоящей работе не удалось измерить анодную ветвь C , φ -кривых, что необходимо проводить для предотвращения окисления висмута в кислой среде. Очистка бензилового спирта осуществлялась перегонкой под вакуумом, а другие реактивы, использованные в работе, и вода очищались по ранее описанным методикам [7].

Кривые дифференциальной емкости висмутового электрод в растворах с различным содержанием $C_6H_5CH_2OH$ приведены на рис. 1. Как и в случае фенола [5], C , φ -кривые имеют хорошо выраженные катодные пики, потенциал и высота которых закономерно меняются с изменением концентрации бензилового спирта в растворе. Форма C , φ -кривых дает основание считать, что бензиловый спирт десорбируется полностью с отрицательно заряженной поверхности висмута.

Сравнение снижения пограничного натяжения $\Delta\sigma^*$ границы раздела висмут/раствор со значением $\Delta\sigma$ на границе раздела раствора с воздухом показывает (рис. 2), что бензиловый спирт значительно более поверхностно-активен на висмуте, чем на свободной поверхности раствора. Разница в значениях $\Delta\sigma$ при $c = 0,02 M$, например, превышает 15 *дин/см*. Сильное расхождение значений $\Delta\sigma$ на двух границах раздела говорит о заметном π -электронном взаимодействии адсорбированных на висмуте молекул бензилового спирта с поверхностью электрода. В пользу сделанного вывода говорят и значения сдвига точки нулевого заряда **. Предельный адсорбционный скачок φ_N при адсорбции бензилового спирта на висмуте равняется лишь 0,035 в, в то время как на свободной поверхности раствора при $c = 0,15 M$ адсорбционный потенциал равняется 0,331 в [11]. Значения кон-

* Пограничное натяжение границы раздела висмут/0,1 N KF определялось двукратным интегрированием C , φ -кривых, а в случае границы воздух/0,1 N KF измерялось стагмометрически.

** Сдвиг потенциала нулевого заряда определялся по смещению минимума на C , φ -кривых в 0,002 N растворах KF под действием добавок бензилового спирта.

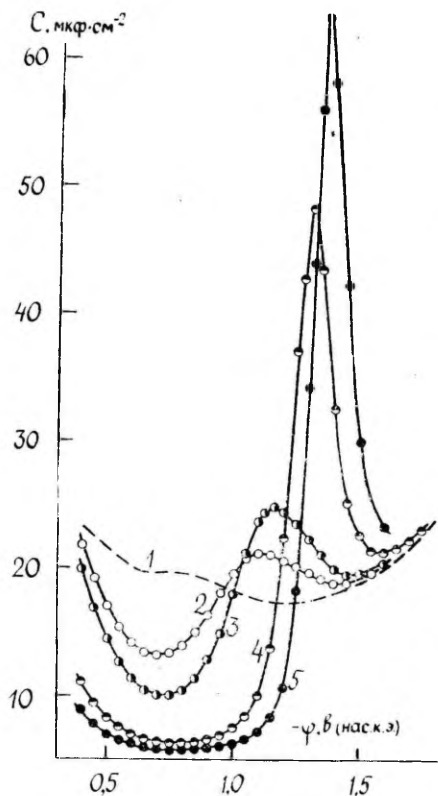


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в 0,1 N KF с добавками бензилового спирта: 1 — 0; 2 — 0,005; 3 — 0,01; 4 — 0,05; 5 — 0,1 M.

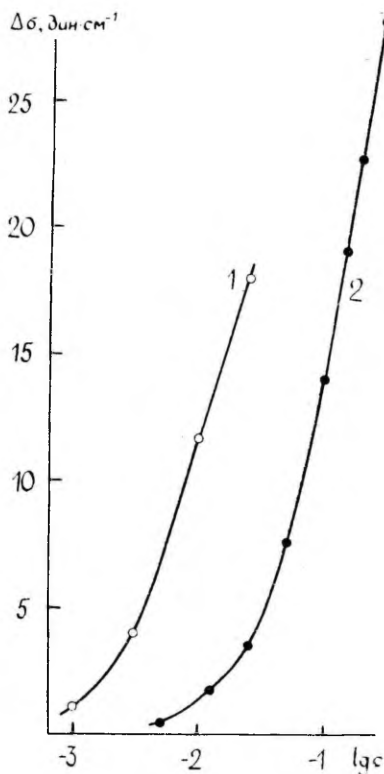


Рис. 2. Зависимость снижения пограничного натяжения грани раздела висмут/0,1 N KF (1) и воздух/0,1 N KF (2) от концентрации бензилового спирта в растворе.

центрации $c_0=0,5$, при которых заполнение поверхности висмута и ртути органическим веществом Θ равняется 0,5 (см. табл.), показывают, что на ртути бензиловый спирт еще более активен. Такая же последовательность активностей органического вещества на различных границах раздела наблюдалась и при адсорбции фенола. При этом повышение активности при переходе от висмута к ртути объяснялось более сильной адсорбцией воды на висмуте, чем на ртути, а также некоторыми полупроводниковыми свойствами висмута.

Для количественной характеристики адсорбции бензилового спирта на висмуте полученные экспериментальные C, φ -кривые были подвергнуты теоретической обработке по методам расчета,

развитым Дамаскиным [9] и основывающимся на изотерме Фрумкина и модели двух параллельно соединенных конденсаторов. Результаты расчета изложены в таблице, в которую включены значения адсорбционных параметров фенола [5] и пара-метилоксибензола [2] на висмуте, а также данные адсорбции бензилового спирта из 0,1 *N* раствора NaClO₄ на ртути [8]. Значения приведенных в таблице характеристик были рассчитаны следующим образом: предельная емкость электродов при полном заполнении поверхности органическим веществом C' — экстраполяцией значений емкости в минимуме C, φ -кривых к $1/c=0$; предельный скачок адсорбционного потенциала φ_N — из ε, φ -кривых (ε — заряд поверхности электрода); аттракционная постоянная a — из ширины катодных максимумов на C, φ -кривых и наклона кривой зависимости потенциала максимума $\varphi^{\text{макс}}$ от $\lg c$, а также из опытной изотермы адсорбции при потенциале максимальной адсорбции при условии $\Theta=0,5$.

Т а б л и ц а

Вещество	a_0	$\beta, \text{в}^{-1}$	$C', \frac{\text{мкф}}{\text{см}^2}$	$\varphi_N, \text{в}$	$c_{\Theta=0,5}, \text{моль/л}$
Бензиловый спирт	0,45	-0,4	5,1	0,035	0,006 ($\varphi = -0,75 \text{ в}$)
Фенол [5]	0	-1,4	6,9	-0,14	0,0145 ($\varphi = -0,67 \text{ в}$)
<i>p</i> -метилоксибензол [2]	-0,45	-2,1	6,3	-0,17	0,0035 ($\varphi = -0,67 \text{ в}$)
Бензиловый спирт (на ртути [8])	—	—	5,82	—	0,0037 ($\varphi = -0,6 \text{ в}$)

Сопоставление аттракционного взаимодействия адсорбированных на висмуте молекул бензилового спирта и фенола свидетельствует о довольно заметных различиях (таблица и рис. 3). При малых зарядах поверхности значения a бензилового спирта

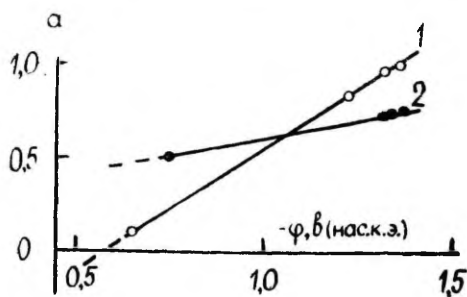


Рис. 3. Зависимости аттракционной постоянной от потенциала при адсорбции из 0,1 *N* раствора KF: 1 — фенола; 2 — бензилового спирта.

превышают величины a в случае фенола. Экстраполяция зависимости a от ϕ , полученной по опытным данным на отрицательно заряженной поверхности, до значений $\epsilon > 0$ приводит к увеличению этого расхождения. Значительно более сильная аттаркция между адсорбированными молекулами бензилового спирта по сравнению с молекулами фенола, особенно на положительно заряженной поверхности, указывает на более вертикальную ориентацию и более слабое взаимодействие бензольного кольца молекулы бензилового спирта с поверхностью висмута. О более слабом по сравнению с фенолом π -электронном взаимодействии молекул бензилового спирта с поверхностью электрода свидетельствуют также электрокапиллярные измерения на ртути [12]. Относительная (по отношению к активности на незаряженной поверхности ртути) поверхностная активность бензилового спирта на положительно заряженной поверхности ртути значительно ниже, чем у *o*-крезола [12]. Видимо, это является результатом как меньшей π -электронной плотности в бензольном кольце молекулы бензилового спирта по сравнению с фенолом, так и дипольного отталкивания бензольного ядра, являющегося положительным полюсом диполя бензилового спирта [10], от положительно заряженной поверхности. В результате этого потенциал максимальной адсорбции ϕ_m , минимум на C, ϕ -кривых (см. рис. 1) уже при предельно малых заполнениях сдвинут относительно т. н. з. висмута в растворе KF в сторону отрицательных потенциалов на 70 мВ, в то время как при малых заполнениях висмута фенолами ϕ_m практически не отличается от потенциала нулевого заряда висмута в растворе фона [2, 5]. С увеличением концентрации бензилового спирта в растворе ϕ_m смещается еще в сторону отрицательных потенциалов, что указывает на возрастание адсорбируемости бензилового спирта на отрицательно заряженной поверхности по мере изменения ориентации адсорбированных молекул в более вертикальную. Однако, как вытекает из зависимости a от ϕ , последний эффект выражен у бензилового спирта слабее, чем у фенолов (см. рис. 3).

Таким образом, изменение адсорбционных свойств при переходе от фенола к бензиловому спирту сильно отличается от соответствующих явлений в случае перехода от фенола к его метиловому производному (см. табл.). В последнем случае наблюдается уменьшение аттракционной постоянной при потенциале нулевого заряда a_0 с увеличением отрицательного значения β , что говорит об усилении взаимодействия адсорбированной молекулы с поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дяткина С. Л., Кандидатская диссертация, М., 1969.
2. Алуаа А., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 41 (1970).

3. Алумаа А., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 41 (1971).
4. Алумаа А., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 62 (1971).
5. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, 6, 580 (1970).
6. Gillespie R. J., Robinson E. A., Carbonium Ions, I, ed. by G. A. Olah, P. R. Schleyer, Interscience publishers, a division of John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1968, p. 126.
7. Пуллеритс Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, 4, 728 (1968).
8. Laitinen H. A., Mosier B., J. Amer. Chem. Soc., 80, 2363 (1958).
9. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В., Адсорбция органических соединений на электродах. Изд-во «Наука», М., 1968.
10. Неницеску К. Д., Органическая химия, I. ИЛ, М., 1963, стр. 120.
11. Frumkin A., Donde A., Kulvaskaya R., Z. phys. Chem., 123, 321 (1926).
12. Gouy G., Ann. chim. et phys., 8, 8, 291 (1906).

Поступила: 13/II 1972.

BENSÜÜLALKOHOLI ADSORPTSIOONI UURIMINE VISMUTELEKTROODIL

A. Alumaа, U. Palm

Res ü mee

Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil uuriti vismutil bensüülalkoholi adsorptsiooni 0,1 N KF lahuses. Katseandmed näitasid, et bensüülalkohol omab vismutil küll väiksemat pindaktiivsust kui elavhõbedal, kuid on märksa aktiivsem kui õhk-lahus piirpinnaal. Võrreldes bensüülalkoholi ja fenooli adsorptsioonil karakteristikuid, mis on arvutatud kahe paralleelse kondensaatori mudeli põhjal, ilmneb, et bensüülalkoholi korral on π -elektronisideme toime vismuti pinna positiivsete laengutega mõnevõrra nõrgem kui fenooli puhul.

STUDY OF ADSORPTION OF BENZYL ALCOHOL ON BISMUTH ELECTRODE

A. Alumaа, U. Palm

Summary

The adsorption of benzyl alcohol was studied in the solution of 0.1 N KF by the method of differential capacitance measurements. The experimental data showed that the surface activity of benzyl alcohol on the bismuth was much higher than on the

interface of bismuth/air, but somewhat less than on the surface of mercury. The comparison of the adsorption characteristics calculated on the basis of the model of two parallel capacitors shows the stronger interaction between the π -electrons of benzyl alcohol and the positive charges of the surface of bismuth than in the case of phenol.

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. Алумаа, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости изучена адсорбция ароматических аминов и фенолов на твердом висмутовом электроде. Сопоставление значений снижения пограничного натяжения, рассчитанных из кривых емкости, свидетельствует о том, что поверхностная активность изученных соединений на висмуте несколько ниже, чем на ртути, однако гораздо выше, чем на границе раствора с воздухом. Адсорбированные на висмуте молекулы аминов и фенолов ориентированы более вертикально и аттракционное взаимодействие между ними сильнее, чем в соответствующих условиях на ртути. Процессы переориентации адсорбированных на висмуте органических молекул при изменении заряда электрода выражены несколько слабее, чем на ртути.

Влияние адсорбции органических веществ на различные электродные процессы может являться весьма существенным. Адсорбция органических соединений может изменить как скорость, так и механизм электрохимических реакций. Для более глубокого понимания зависимости кинетики процессов (электроосаждение и ионизация металлов и др.) от одновременной адсорбции органических соединений необходимы количественные данные о закономерностях адсорбции органических веществ на разных электродах. Кроме ртутного электрода, в настоящее время адсорбция органических соединений изучена систематически в широком интервале потенциалов также на твердом висмутовом электроде [1, 5]. Целью настоящей работы является выяснение специфики адсорбционного поведения ароматических аминов и фенолов на висмуте путем сопоставления количественных адсорбционных характеристик висмута с соответствующими данными для ртутного электрода и границы раствор/воздух.

В данной работе методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ изучалась адсорбция ряда

ароматических соединений (амины, фенолы) на каплевидном висмутовом электроде. Измерения проводились с помощью моста Р-568 при температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ и частоте 200 гц. В качестве фона служили 0,1 N и 1 N растворы KF при измерении катодной ветви С, ф-кривой и 0,1 N и 1 N растворы H_2SO_4 при измерении анодной ветви С, ф-кривой. Методика изготовления электродов и проведения опытов описана ранее [1, 2].

Для сопоставления адсорбционной активности изученных ароматических соединений на висмуте, ртути и на свободной поверхности раствора экспериментальные С, ф-кривые были подвергнуты двухкратному интегрированию*. Из рассчитанных таким образом электрокапиллярных кривых были определены значения снижения пограничного натяжения $\Delta\sigma$ для незаряженной поверхности висмута и полученные величины были сопоставлены с соответствующими значениями для ртути и свободной поверхности раствора. При 0,1 M концентрации фенола $\Delta\sigma$ для границ раздела $\text{Hg}/1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ [3], $\text{Bi}/1\text{ N KF}$ и воздух/ 1 N KF ($\Delta\sigma_{\text{возд}}$) равны соответственно 36,6, 27,8 и 14,8 дин/см. Такое же соотношение адсорбируемости ($\Delta\sigma_{\text{Hg}} > \Delta\sigma_{\text{Bi}} > \Delta\sigma_{\text{возд}}$) наблюдалось также в случае других изученных ароматических соединений. Значительно большие значения $\Delta\sigma$ на висмуте, чем на границе раствора с воздухом, говорят о заметном π -электронном взаимодействии [4] между бензольным кольцом адсорбированных молекул и положительными зарядами поверхности висмута.

Причиной уменьшения поверхностной активности ароматических соединений при переходе от ртути к висмуту следует, видимо, считать более сильную адсорбцию воды на висмуте [5], а также более слабое π -электронное взаимодействие с висмутом как металлом с некоторыми полупроводниковыми свойствами. Как известно, у висмута обнаруживается ряд свойств вырожденных полупроводников, которым характерны относительно низкая концентрация носителей тока и возможность их оптического возбуждения [6].

Ввиду заметного π -электронного взаимодействия между адсорбатом и висмутом десорбция замещенных (фенол, крезолы, аннин, толуидины), а особенно дизамещенных функциональных производных бензола (диоксibenзолы, финилendiаминны) с положительно заряженной поверхности под действием электрического поля затруднена. Об этом свидетельствует отсутствие истинных адсорбционно-десорбционных максимумов (потенциал которых закономерно зависит от концентрации органического вещества в растворе) на С, ф-кривых при положительно заряженной поверхности (рис. 1 и 2). В случае фенола, крезолов, анилина и толун-

* Константами интегрирования служили заряд поверхности ϵ в растворе фона при достаточно отрицательном потенциале электрода, где органическое вещество полностью десорбировано, и $\epsilon=0$, потенциал которого определялся в отдельных измерениях в разбавленных растворах электролита.

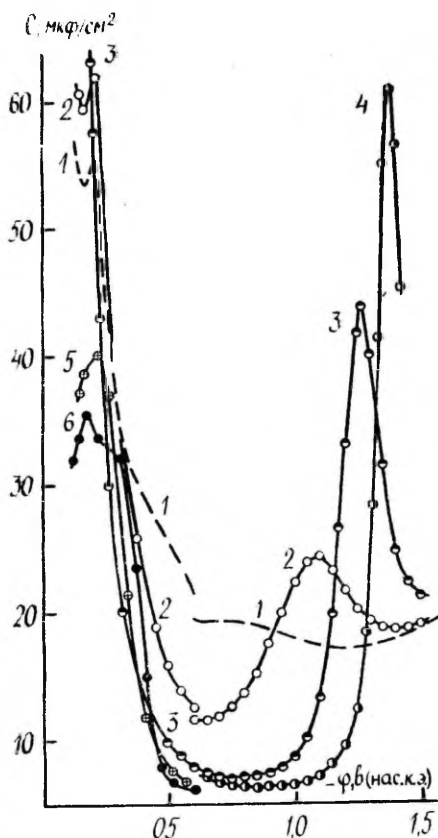


Рис. 1. Емкостные кривые в 0,1 N растворах KF и H_2SO_4 (анодная ветвь) с добавками n -крезола: 1 — 0; 2 — 0,005; 3 — 0,04; 4 — 0,1; 5 — 0,15; 6 — 0,18 M .

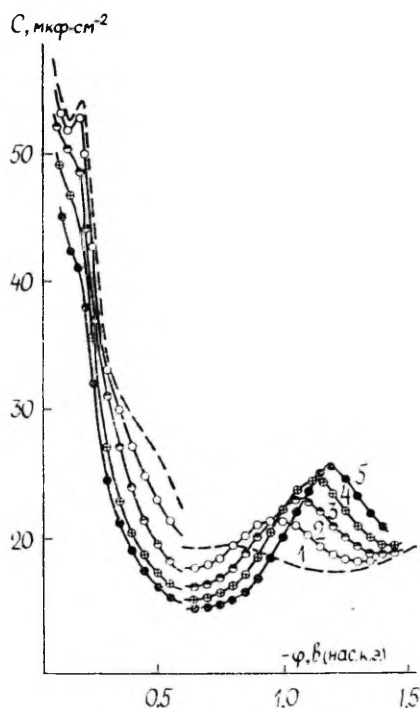


Рис. 2. Емкостные кривые в 0,1 N растворах KF и H_2SO_4 (анодная ветвь) с добавками гидрохинона: 1 — 0; 2 — 0,005; 3 — 0,02; 4 — 0,05; 5 — 0,1 M .

динов дополнительная емкость при $\varepsilon > 0$ (C, φ -кривая протекает при высоких анодных потенциалах выше кривой фона), наблюдающаяся в виде такого же горба (рис. 1, кривая 2), как и на кривой фона, связана, видимо, с частичной десорбцией адсорбированных молекул в процессе их переориентации в более плоское расположение по мере увеличения положительного заряда поверхности. C, φ -кривые висмута в растворах гидрохинона, молекулы которого, как следует из формы катодных адсорбционно-десорбционных максимумов [9], расположены на межфазной границе плоско, протекают на положительно заряженной

поверхности во всем изученном интервале потенциалов ниже фона. Это говорит об отсутствии заметной десорбции адсорбированных молекул как под действием электрического поля, так и в процессе переориентации адсорбированных молекул в более плоское расположение в силу сильного их взаимодействия с поверхностью металла.

Важной особенностью адсорбции одноатомных фенолов на висмуте является образование полимолекулярных адсорбционных слоев при концентрациях органического вещества, близких к насыщению. На образование полимолекулярных слоев из плоско ориентированных молекул фенолов указывает искажение формы C, φ -кривых при $\epsilon > 0$ (рис. 1, кривые 5 и 6) появлением характерных максимумов, расположенных полностью ниже кривой фона. При этом в случае крезолов этот эффект выражен гораздо сильнее, чем у фенола. Возможно, что большая склонность крезолов к образованию полислоев, чем у фенола, является результатом более плоской ориентации молекул крезолов на висмуте. Полимолекулярные слои фенола [7] и крезолов [8] образуются также на ртути.

Различие в поверхностной активности рассматриваемых ароматических соединений на висмуте и ртути приводит к значительному расхождению в параметрах, характеризующих адсорбционный слой на этих металлах. В первую очередь это касается ориентации адсорбированных молекул и аттракционного взаимодействия между ними. Если между молекулами фенола, адсорбированными на незаряженной поверхности ртути, наблюдается, ввиду их сильного π -электронного взаимодействия с поверхностью, значительное отталкивание (аттракционная постоянная в уравнении изотермы Фрумкина [9] при т.н.з. a_0 равняется $-1,0$), то на висмуте при т.н.з. молекулы фенола притягиваются (в случае адсорбции из $1\text{ }N$ раствора электролита $a_0 = 0,35$). Более сильное аттракционное взаимодействие между молекулами, адсорбированными на висмуте, является результатом более вертикальной их ориентации. Усиление аттракционного взаимодействия между адсорбированными молекулами при переходе от ртути к висмуту наблюдается также в случае ароматических аминов. Так, значение a при потенциале максимальной адсорбции φ_m в случае адсорбции n -толуидина из $0,05\text{ }N$ раствора Na_2SO_4 на ртути равняется $\sim -0,7$, в то время как на висмуте в этих же условиях (фон $0,1\text{ }N\text{ KCl}$) $a = 0,2$. Более вертикальная ориентация молекул толуидинов на висмуте, чем на ртути, приводит к количественно отличной зависимости адсорбционного скачка потенциала $\Delta\varphi_{\epsilon=0}$ от заполнения. В отличие от ртути [10] при малых заполнениях поверхности висмута толуидином не наблюдается смещения т.н.з. в отрицательную сторону. $\Delta\varphi_{\epsilon=0}$ при адсорбции на висмуте o - и n -толуидинов имеет только положительные значения.

Адсорбции ароматических соединений на электродах характерно сильное изменение ориентации адсорбированных молекул при изменении заполнения и заряда поверхности электрода [7, 10]. В силу более вертикальной ориентации адсорбированных на висмуте молекул ароматических соединений по сравнению со ртутью процессы переориентации молекул на висмуте менее значительны. Если значение $\Delta\varphi_{z=0}^*$ при малых заполнениях Θ поверхности ртути крезолами [8] резко возрастает с поверхностным избытком (при этом наклон $\Delta\varphi_{z=0}$, Θ -кривой постепенно уменьшается), то при адсорбции фенола и крезолов на висмуте $\Delta\varphi_{z=0}$, Θ -кривая является вогнутой, не отличающейся по форме от такой же кривой при адсорбции на ртути алифатических спиртов, где ориентация молекул не изменяется [9]. На менее значительные процессы переориентации адсорбированных молекул на висмуте, чем на ртути, указывают также меньшие по абсолютным значениям наклоны a , φ -зависимости. У n -толуидина значения наклона a , φ -прямой соответственно $-2,3 \text{ в}^{-1}$ на ртути [10] и $-1,2 \text{ в}^{-1}$ на висмуте.

Количественное сравнение адсорбционных параметров фенола, анилина и их метиловых производных показывает, что введение в молекулу фенола или анилина CH_3 -заместителя повышает не только поверхностную активность в связи с уменьшением сродства соединения к воде, но изменяет и характер адсорбционного поведения молекул. Если в случае алифатических спиртов увеличение углеводородной цепи молекул приводит к увеличению аттракционного взаимодействия между адсорбированными молекулами [12], то при переходе от фенола (анилина) к крезолам (толуидинам), в зависимости от расположения заместителя, наблюдается, наоборот, уменьшение a_0 с увеличением отрицательного значения наклона a , φ -зависимости. Так, при переходе от фенола к m -крезолу a_0 уменьшается (в случае адсорбции из $0,1 \text{ N}$ раствора KF) от 0 до $-0,4$. Можно полагать, что уменьшение аттракции при переходе от фенола или анилина к их метиловым производным отражает уменьшение вклада вертикального компонента в ориентацию адсорбированных молекул при данном потенциале.

Как следует из приведенных выше для фенола данных, a зависит от концентрации индифферентного электролита. Значения аттракционной постоянной при т.н.з. в случае адсорбции фенола из $0,1 \text{ N}$ и 1 N растворов KF на висмуте равны соответственно 0 и 0,35. Увеличение a повышением концентрации электролита, видимо, означает изменение ориентации адсорбированных молекул в более вертикальную.

* Отрицательные значения $\Delta\varphi_{z=0}$ частично обусловлены ориентацией O—H-связи водородом в сторону раствора при преимущественно плоской ориентации молекулы, а частично оттягиванием π -электронов бензольного кольца в сторону металла [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, стр. 30.
2. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968); Электрохимия, 4, 728 (1968).
3. Frumkin A., *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, 7, 235 (1928).
4. Герович М. А., Ольман О. Г., Ж. физ. химии, 28, 19 (1954).
5. Пуллеритс Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, 5, 886 (1969).
6. Кузьменко П. П., Новиков Н. Н., Горидько Н. Я., в сб.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Изд-во «Наука и техника», Минск, 1965, 241.
7. Дамаскин Б. Б., Герович В. М., Гладких И. П., Каганович Р. И., Ж. физ. химии, 38, 2495 (1964).
8. Manohar G., Sathyanarayana S., *J. Electroanal. Chem.*, 30, 301 (1971).
9. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В., Адсорбция органических соединений на электродах. Изд-во «Наука», М., 1968, стр. 115, 69, 60.
10. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л., Венкатесан В. К., Электрохимия, 5, 524 (1969).
11. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Вестник МГУ, ОХН, № 5, 27 (1967).
12. Дамаскин Б. Б., Сурвила А. А., Рыбалка Л. Е., Электрохимия, 3, 146 (1967).

Поступила: 06/1 1972.

MÖNINGATE AROMAATSETE ÜHENDITE ADSORPTSIOONI UURIMINE VISMUTELEKTROODIL

A. Aluma, U. Palm

Resümee

Diferentsiaalmahtuvuse potentsiaalset sõltuvuse mõõtmise meetodil uuriti tahkel siledapinnalisel vismutelektroodil aromaatsete amiinide ja fenoolide adsorptsiooni. Orgaaniliste ühendite adsorptsiooni teooria põhjal arvutati katseandmetest adsorptsioonilist kihti iseloomustavad karakteristikud ning orgaaniliste ühendite adsorptsioonist põhjustatud laadimata elektroodi pinna pindpinevuse kaahanemine. Saadud andmetest järeldub, et aromaatsete amiinide ja fenoolide pindaktiivsus on vismutil madalam kui elavhõbedal, kuid märksa kõrgem kui piirpinnal õhk/lahus. Adsorbeerunud molekulid on vismuti pinnal orienteeritud märksa vertikaalsemalt ja atraktsiooniline toime nende vahel on mõnevõrra tugevam kui elavhõbedal. Katseandmed näitavad, et adsorbeerunud molekulide ümberorienteerumisprotsessid elektroodi potentsiaali muutumisel on vismutil vähem ulatuslikud kui elavhõbedal.

ADSORPTION STUDY OF SOME AROMATIC COMPOUNDS ON BISMUTH ELECTRODE

A. Alumaa, U. Palm

Summary

The adsorption of aromatic amines and phenols was studied on the solid bismuth electrode with the mirror surface by the method of differential capacitance measurements. The parameters characterizing the adsorption layer of organic molecules were calculated on the basis of the Frumkin-Damaskin adsorption theory. The values of decreasing of the surface tension of the uncharged surface of bismuth caused by the adsorption of organic compounds were calculated. On the basis of these data it can be concluded that the surface activity of aromatic amines and phenols on bismuth is less than on mercury, but much higher than on the interface solution/air. The molecules adsorbed on bismuth are orientated somewhat more vertically than on the surface of mercury and the attraction between them is stronger on bismuth than on mercury. The reorientation of the adsorbed molecules on the surface of the electrode caused by the change of the potential is somewhat less on bismuth in comparison with the mercury electrode.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ВИСМУТЕ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Т. Тенно, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Изучено катодное выделение водорода в растворах HClO_4 на висмутовом электроде с гладкой оплавленной поверхностью. Полученные поляризационные кривые отклоняются от прямой линии при приближении к потенциалу нулевого заряда. Показано, что эти явления вызваны изменением диффузности двойного электрического слоя с перенапряжением. Рассчитанные по данным переменноточковых измерений теоретические поляризационные кривые совпадают с экспериментально измеренными в пределах погрешности эксперимента.

Методом поляризационных кривых и измерением спада перенапряжения после выключения внешнего поляризующего тока показано, что на висмутовом электроде в растворах сильных минеральных кислот процесс катодного выделения водорода лимитируется стадией замедленного разряда ионов гидроксония [1—3].

Точная количественная проверка основного уравнения теории замедленного разряда с учетом параметров двойного электрического слоя проведена на ртутном электроде при потенциалах $\varphi_a < -0,4$ в [4], на жидком [5] и твердом [6] галлии (φ_a — потенциал электрода относительно потенциала его нулевого заряда $\varphi_e = 0$).

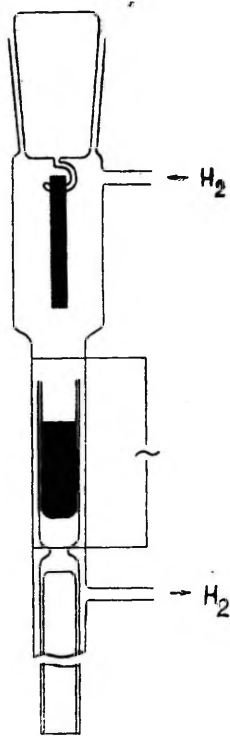
Целью данной работы является количественная проверка положений теории замедленного разряда ионов гидроксония на висмутовом электроде в области потенциалов нулевого заряда. Поскольку анионы ClO_4^- на висмуте практически специфически не адсорбируются при потенциалах катодного выделения водорода, то соответствующие измерения проводились в растворах HClO_4 .

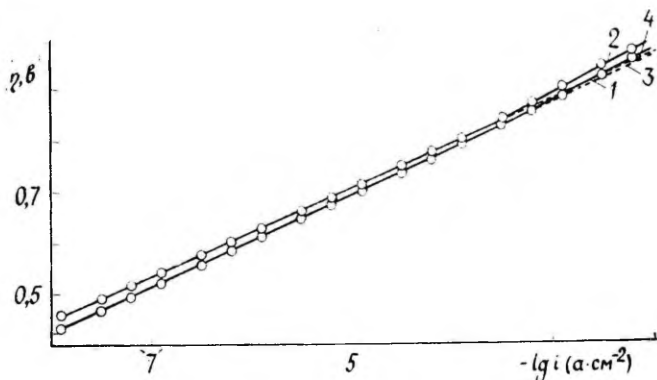
Рис. 1. Приспособление для изготовления висмутового электрода с оплавленной поверхностью

Изучаемый электрод с гладкой оплавленной поверхностью был изготовлен из висмута марки В1 «ос.ч. 11-4» в специальном приспособлении, изображенном схематически на рис. 1. Для полного удаления следов влаги и кислорода через установку пропускался в течение нескольких часов сухой водород, очищенный предварительно пропусканием через три печи с платинированным асбестом и через три последовательные трубки, заполненные соответственно хлористым кальцием, гранулированным едким калием и силикагелем. Затем включением электронагрева висмут расплавляли в пробирке. Через 10 минут после расплавления металла быстрым поднятием и опусканием пробирки поверхность висмутowego стержня покрывалась слоем оплавленного висмута. Висмутовый стержень перед погружением в указанное приспособление был очищен механическим удалением поверхностного слоя. Описанная методика позволяла готовить гладкие висмутовые электроды с достаточно большой поверхностью ($1-5 \text{ см}^2$).

HClO_4 марки «х.ч.» для изготовления растворов была дважды перегнана под пониженным давлением. Перед измерением исследуемые растворы подвергались длительной катодной очистке в течение 80—100 часов на висмутовом катоде при плотности тока $i = 10^{-2} \text{ а/см}^2$. Для вытеснения растворенного кислорода через исследуемый раствор пропускался газообразный водород в течение 20—25 часов. Поляризационные измерения на изучаемом электроде были проведены лишь после практически полного удаления растворенного кислорода. Поляризационные кривые были измерены в широком интервале плотностей тока $10^{-2}-10^{-8} \text{ а/см}^2$ в растворах 0,1 и 1 N HClO_4 (рис. 2). Результаты измерений воспроизводились с точностью до 1—2 мв. Как видно из рис. 2, зависимость перенапряжения η от логарифма плотности тока $\lg i$ является кривой линией с уменьшающимся значением наклона b при изменении η .

Для объяснения формы полученных $\eta, \lg i$ -кривых влиянием изменяющейся с перенапряжением диффузности двойного элек-





Р и с. 2. Поляризационные кривые выделения водорода на висмуте в растворах: 1,3 — 1 N HClO₄; 2,4 — 0,1 N HClO₄ (3,4 — теоретические кривые).

трического слоя на кинетику реакции катодного выделения водорода из данных переменноточковых измерений в соответствующих растворах были вычислены значения потенциала внешней плотности Гельмгольца ψ_0 . Для определения ψ_0 численным интегрированием опытных кривых емкости рассчитывались величины заряда поверхности ϵ . В отсутствии специфической адсорбции $\epsilon = -\epsilon_2$, где ϵ_2 является зарядом диффузной части двойного слоя. По значениям ϵ_2 можно определить заряд, приходящийся на долю катионов ϵ_2^+ в диффузном слое [7]

$$\epsilon_2^+ = \frac{\epsilon_2}{2} + \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi} + \frac{\epsilon_2^2}{4}} - \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}. \quad (1)$$

По значениям ϵ_2^+ из уравнений теории диффузного слоя можно рассчитать значения потенциала внешней плоскости Гельмгольца

$$\psi_0 = \frac{4,6RT}{2\pi} \lg \left(1 + \frac{\epsilon_2^+}{A} \right), \quad (2)$$

где $A = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}$, а остальные величины имеют общепринятое значение. Результаты расчета хорошо совпадают с соответствующими данными для ртутного электрода [8, 9].

Применением значений ψ_0 в кинетических уравнениях замедленного разряда вместо ψ_1 -потенциала из наклона исправленной тафелевской зависимости определялось экспериментальное значение коэффициента переноса для висмута $\alpha = 0,61 \pm 0,01$ [10]. Результаты изучения зависимости перенапряжения водорода от pH раствора при постоянной общей концентрации электролита и изменение η при десятикратном увеличении концентрации

электролита при постоянном рН привели к такому же значению α [10].

Количественная проверка уравнения замедленного разряда [11]

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c_{H_2O} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (3)$$

проводилась путем сопоставления рассчитанных η , $\lg i$ -кривых в 0,1 и 1 *N* растворах с кривыми, найденными опытным путем. Постоянная a , входящая в уравнение (3), определялась из зависимости величины $\eta - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1$ от $\lg i$. При $i = 1$ *a*/см² в 1 *N* растворе HClO₄ $a = \eta - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 = 1,07$ в. Как видно из рисунка 3, эта

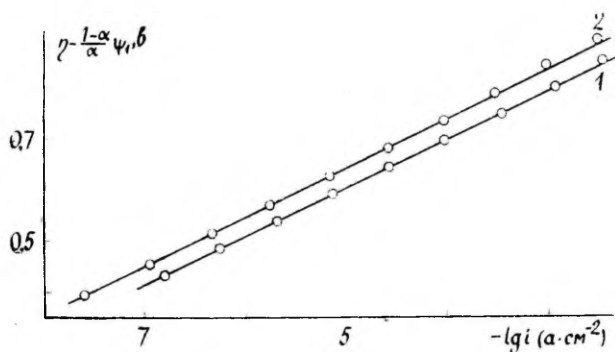


Рис. 3. Зависимости величины $(\eta - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1)$ от $\lg i$: 1 — 1 *N* HClO₄; 2 — 0,1 *N* HClO₄.

зависимость является прямой линией со значением наклона 94 мв. Десятикратное уменьшение концентрации кислоты в растворе обуславливает сдвиг прямых в сторону более высоких перепадов напряжений в среднем на 33—35 мв.

Теоретические поляризационные кривые в 1 и 0,1 *N* растворах, рассчитанные по уравнению

$$\eta = 1,07 + 0,64 \psi_1 - 0,64 \frac{RT}{F} \ln c_{H_2O} + 1,64 \frac{RT}{F} \ln i, \quad (4)$$

изображены на рис. 2 (кривые 3, 4). Из рисунка видно, что экспериментальные и теоретические η , $\lg i$ -кривые совпадают хорошо, среднее отклонение не превышает 2—3 мв. Однако при $\eta > 0,75$ —0,80 в экспериментальные поляризационные кривые несколько

отклоняются от теоретических. Наблюдаемое отклонение связано, видимо, с интенсивным накоплением пузырьков водорода на поверхности висмута при этих потенциалах, а, возможно, и с изменением состояния поверхности висмута в области более отрицательных потенциалов.

Из приведенных на рис. 2 поляризационных кривых видно, что при данной плотности тока сдвиг η , $\lg i$ -кривых, полученных в 0,1 и 1 N растворах HClO_4

$$\Delta\eta = \Delta\eta_{0,1N} - \Delta\eta_{1N} = 0,64(\psi_1^{0,1N} - \psi_1^{1N}) - 0,64 \frac{RT}{F} \ln \frac{0,1}{1}, \quad (5)$$

повышается по мере приближения к $\phi_e=0$. При $i=10^{-5}$ a/cm^2 $\Delta\eta_{\text{экс}}=13$ мв и $\Delta\eta_{\text{теор}}=12$ мв; при $i=10^{-7}$ a/cm^2 $\Delta\eta_{\text{экс}}=23$ мв и $\Delta\eta_{\text{теор}}=21$ мв. В уравнении (5) слагаемое $0,64\Delta\psi_1$ уменьшается по мере приближения к точке $\phi_e=0$ и поскольку слагаемое $0,64 \frac{RT}{F} \ln \frac{0,1}{1}$ от потенциала не зависит, то значение $\Delta\eta$ должно повышаться при уменьшении перенапряжения. Этот вывод хорошо подтверждается приведенными экспериментальными данными.

Полученные данные количественно подтверждают применимость теории замедленного разряда ионов гидроксония на висмуте при учете диффузного строения двойного электрического слоя в области потенциалов, прилегающей к точке нулевого заряда. При отсутствии специфической адсорбции ионов на электроде в кинетических уравнениях замедленного разряда в случае висмутового электрода в первом приближении ψ_1 -потенциал можно считать совпадающим со значением ψ_0 , определенным из переменноточковых измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм У. В., Паст В. Э., Ж. физ. химии, **38**, 773 (1964).
2. Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, **1**, 602 (1965).
3. Тенно Т. Т., Слет В. А., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума, Тарту, 1970, стр. 361.
4. Багоцкий В. С., ДАН СССР, **58**, 1382 (1947).
5. Багоцкая И. А., Потапова Е. А., Электрохимия, **7**, 1849 (1971).
6. Багоцкая И. А., Халтурина Т. И., Электрохимия, **8**, 402 (1972).
8. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, М., 1952.
9. Parsons R., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 1. P. Delahay, Ed., Interscience, New York, 1961, p 2.
10. Тенно Т. Т., Пальм У. В., Электрохимия, **8**, 1381 (1972).
11. Frumkin A., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 1. P. Delahay, Ed., Interscience, New York, 1961, p 65.

Поступила: 07/III 1972.

KAKSIKKIHI EHTUSE MÖJU VESINIKU KATOODSE ERALDUMISREAKTSIOONI KINEETIKALE VISMUT-ELEKTROODIL HAPPELISES KESKKONNAS

T. Tenno, U. Palm

Resümee

Töös on uuritud vesiniku katoode eraldumisreaktsiooni kineetikat 0,1 ja 1N perkloorhappe lahustes. Mõõdetud polarisatsioonikõverad on mittelineaarsed. Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise andmetest arvutati Helmholtzi välise kihi potentsiaali ψ_0 väärtused erinevatel potentsiaalidel. Aeglase neutralisatsiooni teooria põhivõrrandi alusel arvutati teoreetilised polarisatsioonikõverad, kusjuures ψ_1 -potentsiaal loeti võrdseks ψ_0 -potentsiaaliga. Arvutatud polarisatsioonikõverad langesid katsevea piires kokku eksperimentaalsetega.

INFLUENCE OF STRUCTURE OF DOUBLE LAYER ON KINETICS OF HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON BISMUTH ELECTRODE IN ACID SOLUTIONS

T. Tenno, U. Palm

Summary

The kinetics of the hydrogen evolution reaction has been studied in 0.1 and 1 N HClO_4 solutions. The experimental polarization curves were nonlinear. An attempt has been made to explain the nonlinearity of the experimental polarization curves by the changes in the diffusion structure of the electrical double layer at different electrode potentials. On the basis of the data of the differential capacity measurements of bismuth electrode the dependence of the outer Helmholtz potential ψ_0 on electrode potential has been calculated. Assuming ψ_1 -potential in the kinetic equations can be substituted with ψ_0 -potential, the theoretical polarization curves have been calculated. The calculated and experimentally measured polarization curves coincided well. The results of this work can be regarded as a quantitative proof of the reliability of the proton slow discharge theory at bismuth electrode in acid solutions.

О КАТОДНОМ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА НА ВИСМУТЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-AКТИВНЫХ АНИОНОВ В РАСТВОРЕ

Т. Тенно, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Поляризационными измерениями изучено влияние поверхностно-активных анионов на закономерности катодного выделения водорода на висмуте в 1 М растворах HCl и HI , также в системе $1 \text{ M HCl} + (2-x) \text{ M KCl} + x \text{ M KI}$. Найдено, что при наличии в растворе галогенидных ионов наблюдается заметное снижение перенапряжения водорода. Показано, что эффект уменьшения перенапряжения на висмуте количественно не может быть объяснен лишь изменением строения двойного электрического слоя при специфической адсорбции анионов (особенно I^-), а необходимо учитывать и влияние снижения энергии связи водорода с висмутом на перенапряжение.

Предыдущие работы показали, что катодное выделение водорода на висмуте в кислой среде в широком интервале плотностей тока лимитируется стадией замедленного разряда ионов гидроксония [1—3]. С точки зрения уточнения представлений о закономерностях катодного выделения водорода на висмуте, представляет значительный интерес изучение влияния поверхностно-активных анионов, в частности Cl^- и I^- -ионов, на процесс катодного выделения водорода в кислых растворах. Следует отметить, что в литературе этот вопрос до последнего времени остался практически незатронутым [4].

Поляризационные измерения проводились в 1 М HI , HCl и в системе с постоянной ионной силой $1 \text{ M HCl} + (2-x) \text{ M KCl} + x \text{ M KI}$, где $x=0,01, 0,1, 1,0, 2,0$. С целью сопоставления результатов поляризационных измерений с соответствующими характеристиками двойного электрического слоя в растворах 1 М KCl , 1 М KF , 3 М KF , $(1-x) \text{ M KF} + x \text{ M KCl}$ (KI) и $(3-x) \text{ M KCl} + x \text{ M KI}$, были измерены с помощью моста переменного тока

P-568 кривые зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода ϕ . Все поляризационные и емкостные измерения были проведены при температуре 20°C . Исследуемые электроды с гладкой оплавленной поверхностью были изготовлены из висмута марки «ос. ч. 11—4» по ранее описанной методике [3, 5]. Для получения хорошо воспроизводимых результатов значительное внимание было обращено на очистку применяемых реактивов. Все исследуемые кислоты и вода для приготовления растворов были дважды перегнаны, соли галогенидов марки «ос. ч.» были прокалены при температуре $600\text{—}650^\circ\text{C}$. Изучаемые растворы дополнительно очищали перед опытом длительной катодной поляризацией на меняемом висмутовом электроде при плотности тока $i = 10^{-2} \text{ а/см}^2$.

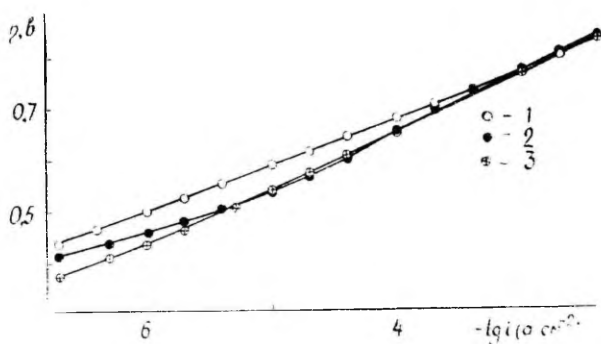


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на висмуте в 1 М растворах: 1 — HClO_4 ; 2 — HI ; 3 — HCl .

Поляризационные кривые в виде зависимости перенапряжения η от логарифма плотности тока i в 1 М HClO_4 , HCl и HI изображены на рис. 1. Как видно из рисунка, при наличии поверхностно-активных анионов в широком интервале потенциала скорость катодного выделения водорода заметно увеличивается, т. е. значения η снижаются. Судя по форме полученных η , $\lg i$ -кривых, влияние анионов Cl^- и I^- на перенапряжение отличается относительно мало и в интервале $\eta \sim 0,5\text{—}0,7 \text{ в}$ соответствующие η , $\lg i$ -кривые практически совпадают. Лишь при $\eta > 0,7$ и $\eta < 0,5 \text{ в}$ проявляется более сильная по сравнению с анионами Cl^- хемосорбционная природа адсорбции I^- на висмуте, что приводит к некоторому возрастанию перенапряжения по сравнению с растворами 1 М HCl . В области $\eta > 0,75 \text{ в}$ значения η в растворе 1 М HI даже на $15\text{—}20 \text{ мв}$ выше, чем в 1 М HClO_4 . Как свидетельствуют η , $\lg i$ -кривые на рисунке 2, замена в растворе анионов

Cl^- нидидом при постоянной общей концентрации электролита в системе приводит также к возрастанию перенапряжения (кривая 1 и кривые 2—4). Интересно отметить, что на ртутном электроде эффекты снижения перенапряжения под действием галогенидов значительно больше, чем на висмуте и по сравнению с другими галогенидами на ртути анионы I^- являются заметно более активными [6, 7, 12].

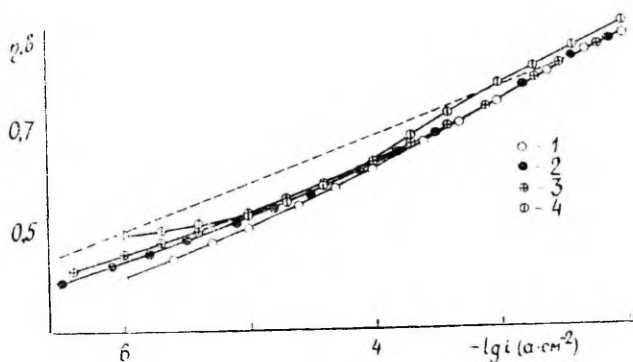


Рис. 2. Поляризационные кривые выделения водорода в системе 1 M HCl + (2-x) M KCl + x M KI при значениях x: 1 — 0; 2 — 0.01; 3 — 0.1; 4 — 2 M; пунктир — 3 M HClO₄.

Для более подробного анализа механизма снижения перенапряжения под действием добавок галогенидов из ζ, φ -кривых, измеренных в растворах с постоянной ионной силой $(1-x) \text{ M KF} + x \text{ M KCl}$ (KI) и $(3-x) \text{ M KCl} + x \text{ M KI}$, были рассчитаны величины заряда адсорбированных специфически на висмуте анионов хлора и иода ϵ_1 [8, 9]. Затем по уравнениям теории диффузного двойного слоя были вычислены значения потенциала внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 в двойном слое [10]*. Зависимость $\Delta\psi_0^{**}$ от потенциала электрода $-\varphi_a$ (выраженного по отношению к точке нулевого заряда висмута) при различных концент-

* Следует учитывать, что получаемые таким путем результаты не отличаются, видимо, высокой точностью, так как в данной работе применены относительно концентрированные растворы электролитов. Однако они достаточно точные, чтобы получить представление об изменении некоторых характеристик двойного слоя под действием специфической адсорбции анионов.

** Величина $\Delta\psi_0$ является разностью значений ψ_0 в растворе соответствующего поверхностно-активного электролита (KCl, KI) и неактивного (KF или KCl) электролита при данном $-\varphi_a$. $\Delta\psi_0$ характеризует изменение потенциала внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 в результате специфической адсорбции изучаемого аниона.

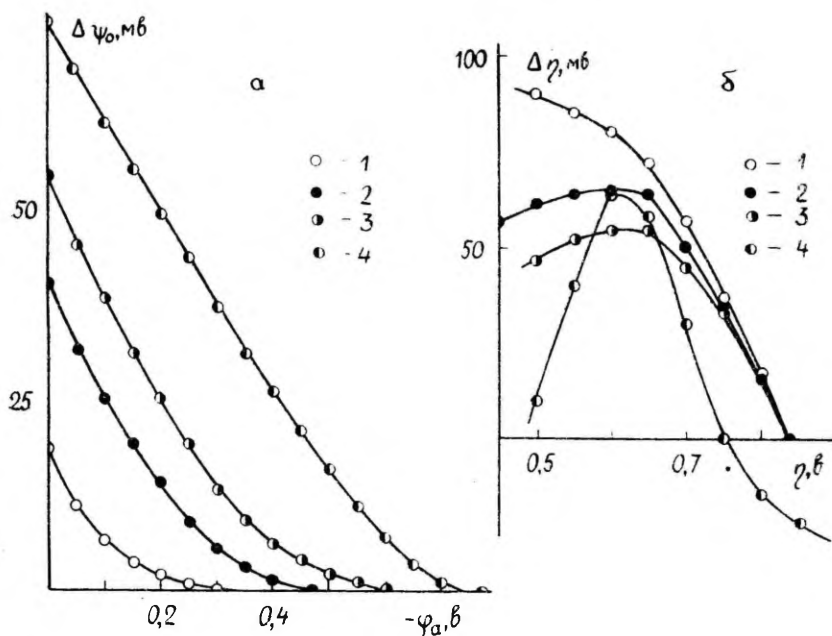


Рис. 3. а) Зависимость значений $\Delta\psi_0$ от φ_a на висмуте в системе $(3-x)\text{M KCl} + x\text{M KI}$ при значениях x : 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,1; 4 — 2 M. б) Зависимость $\Delta\eta$ от перенапряжения водорода на висмуте в растворах 1 M $\text{HCl} + (2-x)\text{M KCl} + x\text{M KI}$ при значениях x : 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,1; 4 — 2 M.

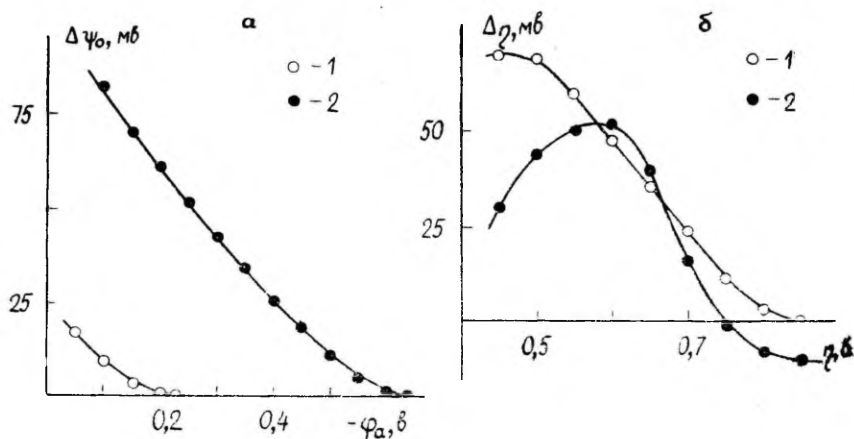


Рис. 4. а) Зависимость $\Delta\psi_0$ от φ_a в 1 M растворах: 1 — KCl; 2 — KI. б) Зависимость $\Delta\eta$ от перенапряжения водорода на висмуте в 1 M растворах: 1 — HCl; 2 — HI.

рациях I^- в системе, приведена на рис. 3а. На рис. 3б изображена в аналогичной системе зависимость снижения перенапряжения $\Delta\eta$ от перенапряжения. Такие же расчеты были сделаны и в случае адсорбции анионов Cl^- и I^- из соответствующих смесей с общей концентрацией 1 М. Результаты расчета представлены в виде графической зависимости $\Delta\psi_0$ от $-\varphi_a$ на рисунке 4а, а на рисунке 4б приведены значения $\Delta\eta$ при различных η для 1 М HCl и HI . На всех рисунках значения $\Delta\eta$ определены по отношению к η , $Ig i$ -кривой для 1 М раствора $HClO_4$.

Сопоставление на рисунках 3 и 4 кривых свидетельствует о значительных различиях влияния анионов Cl^- , с одной стороны, и анионов I^- , с другой, на изменение скорости разряда H_3O^+ -ионов на висмуте. Сравнение данных на рис. 4а и 4б показывает, что значения $\Delta\eta$ при данном потенциале электрода в несколько раз превышают величину изменения потенциала внешней плоскости Гельмгольца $\Delta\psi_0$ под действием специфической адсорбции Cl^- . Такое соотношение значений $\Delta\eta$ и $\Delta\psi_0$ связано, видимо, с тем, что в случае специфической адсорбции анионов ψ_0 -потенциал изменится значительно меньше, чем ψ_1 -потенциал, но изменение скорости разряда H_3O^+ определяется не значением $\Delta\psi_0$, а величиной $\Delta\psi_1$ [11, 12]. Следовательно, в отличие от поверхностно-неактивных электролитов (фториды, перхлораты, сульфаты), где в первом приближении ψ_1 может быть отождествлена с ψ_0 [1—3], в растворах галогенидов значения ψ_1 на висмуте не могут быть заменены в кинетических уравнениях значениями ψ_0^* .

В отличие от хлоридных электролитов в растворах, содержащих анионы I^- , наблюдается совсем иная картина. Рисунки 3 и 4 показывают, что в этом случае значения $\Delta\eta$ меньше, чем соответствующие $\Delta\psi_0$. Если специфическая адсорбция иодида влияла бы только на структурные характеристики двойного слоя, то соответствующие значения $\Delta\eta$ должны были бы превышать $\Delta\psi_0$ значительно больше, чем в случае Cl^- . Если действие анионов Cl^- на перенапряжение водорода на висмуте имеет относительно близкую аналогию с влиянием галогенидов на ртутном электроде, то поведение висмута в растворах иодида сильно отличается от ртути и приближается к таким металлам высокого перенапряжения, как Pb [13], Ga [14] и др. В литературе указано, что в случае этих металлов изменение η под действием адсорбирующихся специфически анионов выражается соотношением

$$\Delta\eta = \Delta\eta_{\psi_1} + \Delta\eta_{адс},$$

где $\Delta\eta_{\psi_1}$ — снижение водородного перенапряжения вследствие смещения ψ_1 -потенциала в отрицательную сторону при адсорб-

* В разбавленных растворах галогенидов различие между ψ_1 и ψ_0 выражено, видимо, несколько меньше [4].

ции анионов и $\Delta\eta_{\text{адс}}$ — повышение перенапряжения из-за уменьшения энергии связи адсорбированного водорода с металлом вследствие образования ковалентной связи между металлом электрода и адсорбированными анионами галогенида [13, 14]. В приведенном уравнении эти слагаемые имеют противоположные знаки и, в зависимости от металла, различную величину. На ртутти энергия связи $\text{Me}-\text{H}_{\text{адс}}$ мала (~ 29 ккал [15]) и адсорбция анионов сопровождается только снижением перенапряжения [12]. Поскольку в присутствии I^- -ионов $\Delta\phi_0$ на висмуте заметно больше, чем $\Delta\eta$, то снижение перенапряжения вследствие смещения ψ_1 -потенциала в отрицательную сторону $\Delta\eta_{\text{адс}}$ в значительной степени компенсируется вторым слагаемым $\Delta\eta_{\text{адс}}$, т. е. повышением η из-за уменьшения энергии связи $\text{Bi}-\text{H}_{\text{адс}}$, которая в растворах инактивных электролитов составляет около 36 ккал [15].

Причины такой качественно различной природы действия Cl^- и I^- на скорость выделения водорода на висмуте, по всей вероятности, связаны со специфическим для висмута соотношением энергий адсорбционной связи $\text{Bi}-\text{H}$, $\text{Bi}-\text{Cl}$, $\text{Bi}-\text{I}$ и $\text{Bi}-\text{H}_2\text{O}$. Более детальное выяснение этих явлений требует дальнейших экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тенно Т. Т., Пальм У. В., Электрохимия, **8**, 1381 (1972).
2. Тенно Т. Т., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, стр. 247.
3. Тенно Т. Т., Пальм У. В. (в настоящем сборнике).
4. Тенно Т. Т., Слет В. А., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума, Тарту, 1970, 361.
5. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **219**, 63 (1968).
6. Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кучинский Е., Чистяков Ф., Ж. физ. хими, **13**, 1195 (1939).
7. Тза Чюан-Синь, Иофа З. А., ДАН СССР, **126**, 1308 (1959).
8. Nugwitz H., J. Electroanal. Chem., **10**, 35 (1965).
9. Dufkiewicz E., Parsons R., J. Electroanal. Chem., **11**, 100 (1966).
10. Grahame D. C., Chem. Rev., **44**, 441 (1947).
11. Кришталик Л. И., Электрохимия, **6**, 1166 (1970).
12. Frumkin A., Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering, Vol. 1. Ed. by P. Delahay, N.-Y. — London, 1961, p. 65.
13. Медведева Л. А., Колотыркин Я. М., Ж. физ. хими, **31**, 2668 (1957).
14. Багоцкая И. А., Халтурина Т. И., Электрохимия, **5**, 1085 (1969).
15. Krishtalik L. I., Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering, Vol. 7. Ed. by P. Delahay, N.-Y. — London, 1970, p. 283.

Поступила: 18/II 1972.

VESINIKU KATOODSEST ERALDUMISEST VILMUTIL PINDAKTIIVSEID ANIOONE SISALDAVATEST LAHUSTEST

T. Tenno, U. Palm

Resümee

Polarisatsiooniliste mõõtmiste teel uuriti pindaktiivsete anioonide (I^- , Cl^-) mõju vesiniku katoodse eraldumise seaduspärasustele vismutil $1 M HCl$ ja HI lahustes, aga ka süsteemis $1 M HCl + (2-x)M KCl + xM KI$. Leiti, et halogeniidioonide sisaldumine lahuses põhjustab vesiniku ülepinge märgatava langemise. On näidatud, et vesiniku ülepinge languse efekt pole kvantitatiivselt täielikult selgitatav ainult elektrilise kaksikkihi muutumise kaudu anioonide (põhiliselt I^-) spetsiifilise adsorptsiooni tõttu, täiendavalt on vaja veel arvestada anioonide adsorptsioonist tingitud $Me-H$ sideme energia muutuse toimet ülepingele.

CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON BISMUTH IN SOLUTIONS OF SURFACE-ACTIVE ANIONS

T. Tenno, U. Palm

Summary

The influence of the surface-active anions on the cathodic hydrogen evolution on bismuth was studied in the solutions of $1 M HCl$, KI and in the system $1 M HCl + (2-x)M KCl + xM KI$ by means of the polarization measurements. It was found that the presence of halogenide ions (Cl^- , I^-) in the solution causes the markable decreasing of the hydrogen overvoltage. It has been established the effect of the hydrogen overvoltage decrease can not be explained quantitatively only on the basis of the changes in the structure of the electrical double layer caused by the halogenide ions (especially in the case of I^-), and the diminishing of $Bi-H$ adsorption bond energy must be taken into consideration.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ НОРМАЛЬНОГО И ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТОВ НА ГРАНИЦАХ РАСТВОР/ВОЗДУХ И РАСТВОР/ВИСМУТ

Р. Пуллеритс, М. Молдау, У. Пальм, В. Паст

Кафедра неорганической химии, лаборатория электрохимии

Влияние структуры на адсорбционное поведение алифатических соединений изучалось на примере нормального и изопропилового спиртов методом измерения дифференциальной емкости висмутового электрода. Измерены и рассчитаны значения понижения поверхностного и пограничного натяжений в присутствии соответствующих спиртов на границах раствор/воздух и раствор/висмут. Выяснено, что адсорбируемость *n*-пропилового спирта на обеих границах превышает адсорбцию изосоединения. Найдено, что по сравнению с нормальным спиртом изосоединению характерны более высокое значение предельного адсорбционного скачка потенциала и величины площади, занимаемой одной адсорбированной молекулой, но более низкое значение константы адсорбционного равновесия.

В предыдущих работах [1, 2] систематически изучена адсорбция спиртов нормального ряда на твердом висмутовом электроде. Было показано, что изучение адсорбции спиртов на висмуте методом измерения импеданса приводит к результатам, не отличающимся принципиально от закономерностей, установленных при адсорбции спиртов на жидком ртутном электроде. Адсорбируемость алифатических спиртов на висмуте при удлинении углеводородной цепи на CH_2 -группу возрастает по правилу Траубе со средним значением коэффициента $k=3.9$. Меньшая по сравнению со ртутью поверхностная активность изученных спиртов на висмуте была объяснена тем, что затрата свободной энергии, необходимая для удаления молекул воды с поверхности висмута, больше, чем в случае ртутного электрода. В то же время было найдено, что этиловый спирт адсорбируется на висмуте даже несколько лучше, чем на ртути. На основании этого было высказано предположение о влиянии специфического взаимо-

действия между поверхностными атомами висмута и кислородом в молекуле спирта на адсорбцию органического вещества.

Сравнительное изучение адсорбции нормального пропилового и изопропилового спиртов представляет интерес для выяснения влияния строения органического соединения на его адсорбционные свойства на висмутовом электроде. Выбор названных изомеров является подходящим, так как их структурные различия должны быть достаточно хорошо выражены.

Адсорбция *n*- и *изо*-пропилового спиртов на висмуте изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ при частоте 200 *гц* с помощью моста переменного тока Р-568. Все измерения проводились в термостатированной ячейке при температуре 25°C в 0,1 *N* растворе KF, содержащем в разных концентрациях ($c = 0,06 - 4,4$ *M*) нормальный или изопропиловый спирты. Изученные спирты дважды перегонялись на ректификационной колонке со стеклянной насадкой. Потенциал электрода измерялся против каломельного электрода (нас. к. э.), который соединялся с измерительной ячейкой через водный раствор KCl.

Для точного установления небольших различий в измеряемых величинах особое внимание было обращено на достижение высокой воспроизводимости результатов. На каждом опыте определялась величина поверхности висмутового электрода по значению емкости в минимуме C , φ -кривой чистого фона при потенциале 1150 *мв*, которая считалась равной 17,3 *мкф/см*². Величина удельной емкости на различных электродах для одного и того же состава раствора воспроизводилась с точностью $\pm 0,1$ *мкф/см*².

Оба изомера пропилового спирта, адсорбируясь на поверхности висмута, приводят к типичным C , φ -кривым обратимо адсорбирующихся органических веществ. Совпадение кривых дифференциальной емкости при достаточно отрицательных зарядах поверхности висмута как при наличии, так и при отсутствии в растворе добавок спиртов указывает на полную десорбцию этих соединений с поверхности электрода.

При потенциале максимальной адсорбции φ_m (который отклоняется на 0,120 *в* в присутствии *n*-C₃H₇OH и 0,135 *в* в присутствии изосоединения от точки нулевого заряда в растворе фона) степень заполнения поверхности электрода органическим веществом Θ определялась на основе уравнения:

$$C = C_0(1 - \Theta) + C'\Theta, \quad (1)$$

где C_0 и C' значения емкости двойного слоя соответственно при заполнениях $\Theta = 0$ и $\Theta = 1$. Значение C' находили из зависимости обратного значения емкости $1/C_{\min}$ при потенциале φ_m от обратного значения концентрации спирта $1/c$. При повышении концен-

трации как нормального, так и изопропилового спиртов величина минимальной емкости монотонно падает, однако при более высоких c , чем 2 М начинается возрастание значений $C_{\text{мин}}$. Явление роста $C_{\text{мин}}$ имело место и в случае адсорбции этилового спирта на висмутовом электроде [3] и было объяснено в соответствии с [4] уменьшением расстояния между обкладками двойного электрического слоя в результате частичной десольватации катионов фона в концентрированных растворах спиртов. Значение емкости в максимуме $1/c$, $1/C_{\text{мин}}$ -кривой было взято равным величине C' . C' оказалась близкой для обоих спиртов, составляя для n - и $изо$ -соединений соответственно 4,95 и 5,07 мкф/см².

Найденные по уравнению (1) значения Θ использовались для построения изотерм адсорбции, представленных на рис. 1. Подстановкой значений Θ при разных относительных концентрациях $y = c/c_{\Theta=0,5}$ в преобразованное уравнение изотермы Фрумкина

$$y = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\{a(1-2\Theta)\} \quad (2)$$

показывает, что при потенциале $\varphi_{\text{м}}$ величина аттаркционной постоянной a равняется 1,10 для нормального и 1,12 для изо-соединения. Сравнение концентраций c , при которых степень заполнения $\Theta=0,5$, свидетельствует о большей адсорбируемости $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на висмуте по сравнению с адсорбируемостью $изо\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

Из найденных значений a и $c_{\Theta=0,5}$ была определена константа адсорбционного равновесия B_0 по приближенной формуле $B_0 \approx \exp(-a)/c_{\Theta=0,5}$. Из этих величин была найдена разность стандартных свободных энергий взаимодействия с поверхностью металла адсорбирующегося вещества и растворителя по уравнению $-\Delta\bar{G}_A = RT \ln(55,5 B_0)$.

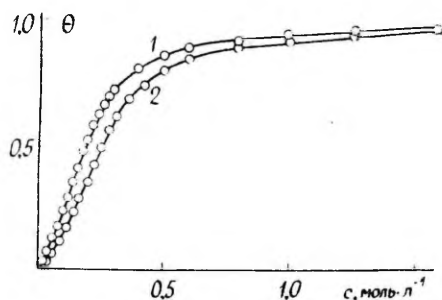


Рис. 1. Изотермы адсорбции $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (1) и $изо\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (2) на висмуте при потенциале максимальной адсорбции.

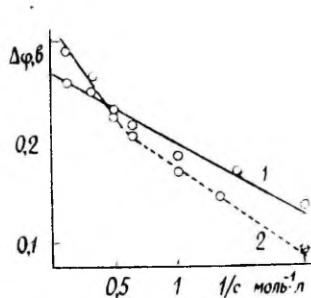


Рис. 2. Зависимость адсорбционного скачка потенциала от обратной величины концентрации n -пропилового (1) и $изо$ -пропилового (2) спиртов в растворе.

рассчитана [7] величина Δ , определяющая предельную адсорбцию органического вещества Γ_m , а также минимальная площадь, занимаемая одной молекулой спирта — S . Как видно из приведенных в таблице величин, молекула *изо*- C_3H_7OH занимает в адсорбционном слое большую площадь, чем молекула *н*- C_3H_7OH , что и следовало ожидать, если иметь ввиду различную структуру названных соединений.

Т а б л и ц а *

Спирт	a_0	C'	φ_N	Δ	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$	S	$c_{0=0,5}$	B_0	$-\Delta \bar{G}_A$
<i>н</i> - C_3H_7OH	1,10	4,95	0,27	1,39	5,61	29,7	0,195	1,72	2,65
<i>изо</i> - C_3H_7OH	1,12	5,07	0,31	1,29	5,31	31,2	0,255	1,31	2,52

* Величины в таблице имеют размерности: C' — $мкф/см^2$, φ_N — $в$, Δ — $мкдж/см^2$, Γ_m — $моль/см^2$, S — $А^2/молекула$, B_0 — $л/моль$, $-\Delta \bar{G}_A$ — $ккал/моль$.

Адсорбционный скачок потенциала, обусловленный слоем адсорбированных дипольных молекул, был найден по положению минимума C, φ -кривой в 0,001 N растворе серной кислоты в присутствии органического вещества. Сдвиг потенциала нулевого заряда φ_N при переходе от $\Theta=0$ к $\Theta=1$ определялся путем экстраполяции зависимости адсорбционного скачка потенциала от обратной величины объемной концентрации к $1/c=0$ [5].

Как видно из рис. 2, при не очень высоких концентрациях адсорбционный скачок потенциала, обусловленный адсорбцией изосоединения, меньше, чем скачок потенциала, вызванный адсорбцией нормального спирта. При высоких концентрациях картина изменяется и φ_N *изо*- C_3H_7OH превышает φ_N в случае *н*- C_3H_7OH . Это явление можно, видимо, объяснить более благоприятной возможностью функциональной группы в молекуле *н*- C_3H_7OH взаимодействовать с поверхностью металла, в результате чего уменьшается нормальная к поверхности составляющая дипольного момента органических молекул. В то же время структурные особенности молекул изосоединения более жестко фиксируют расположение функциональной группы и уменьшают возможность ее взаимодействия с поверхностью металла. Так как положительное значение φ_N обусловлено в основном ориентацией связи $C-O$ кислородом в сторону раствора, то вполне естественно, что при $\Theta=1$ получается большее значение φ_N у изосоединения, ибо максимальная величина скачка потенциала наблюдается при вертикальной ориентации адсорбированных органических молекул. Переход к более плоской ориентации, как это, по

всей вероятности, имеет место при адсорбции $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, приводит к уменьшению положительного значения φ_N . Меньшая величина адсорбционного скачка потенциала при не слишком высоких концентрациях $изо\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ может быть связана с меньшей адсорбируемостью этого соединения по сравнению с $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Пересечение соответствующих кривых на рис. 2, вероятно, происходит при концентрациях, где степени заполнения становятся сравнимыми.

Из экспериментальных данных вытекает, что в соответствии с моделью двух параллельных конденсаторов [6] в случае обоих изомеров наблюдается линейная зависимость высоты пика адсорбции-десорбции и квадратичная зависимость потенциала пиков ($\varphi_{\text{макс}}$) C, φ -кривых от логарифма концентрации изученного органического вещества. Из рис. 3 видно, что у $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$

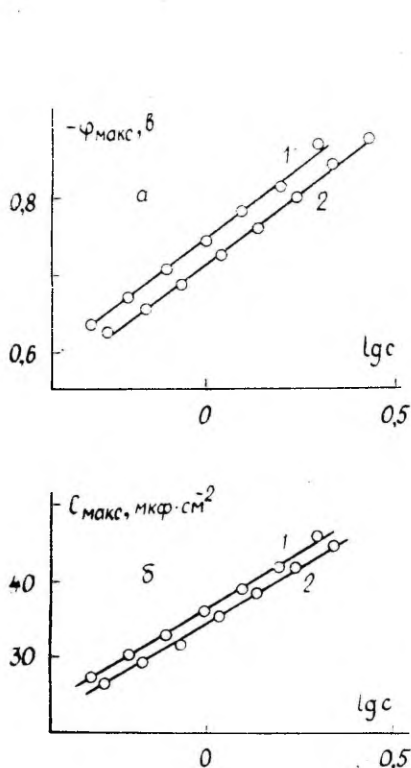


Рис. 3. Зависимость потенциала (а) и высоты (б) катодного пика адсорбции-десорбции от логарифма концентрации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (1) и $изо\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (2) в растворе.

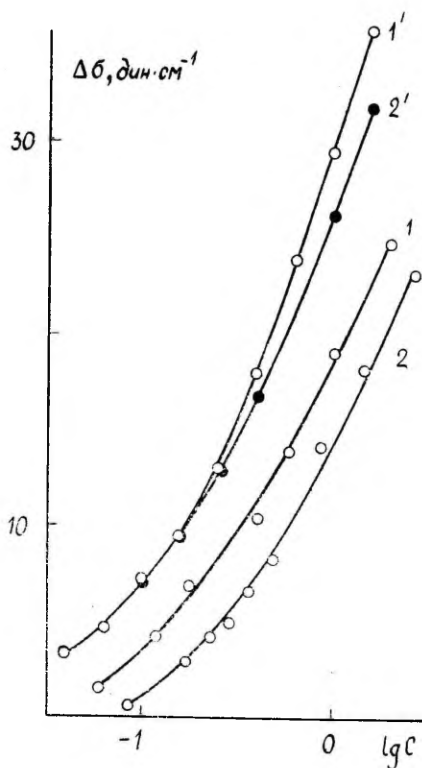


Рис. 4. Изотермы понижения пограничного натяжения на незаряженной поверхности висмута в присутствии $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (1) и $изо\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (2). 1' и 2' — соответствующие изотермы понижения поверхностного натяжения на свободной поверхности раствора.

высоты максимумов больше и потенциалы катодных пиков более отрицательны, чем у изосоединения.

Для выяснения роли взаимодействия между висмутом и адсорбированными молекулами спирта, было проведено сопоставление понижения поверхностной энергии, обусловленного адсорбцией органических молекул на границах раствор/воздух и раствор/висмут. Данные для границы раствор/воздух получены нами из измерений поверхностного натяжения растворов статиграфометрическим методом. Данные для границы раствор/висмут получены из понижения максимума электрокапиллярной кривой висмутового электрода и относятся, следовательно, к незаряженной поверхности. Расчет электрокапиллярных кривых производился аналогично работе [2]. На рис. 4 представлены понижения пограничного и поверхностного натяжений, полученные в растворах исследованных изомеров. Как видно из рисунка, на обеих границах раздела проявляет большую активность *n*-C₃H₇ОН. На границе раствор/воздух при малых объемных концентрациях органического вещества поверхностные натяжения для растворов обоих изомеров практически не отличаются. При возрастании степени заполнения поверхностная активность *n*-C₃H₇ОН по сравнению с активностью изосоединения увеличивается. По всей вероятности, при большем заполнении поверхности адсорбированными частицами переход в поверхностный слой новых молекул *изо*-C₃H₇ОН затрудняется ввиду разветвленной структуры этих молекул. Большая активность *n*-пропилового спирта на висмуте при всех значениях Θ связана, по-видимому, со специфическим взаимодействием функциональной группы с поверхностью металла. Для молекулы с разветвленной углеводородной цепью указанное взаимодействие в некоторой степени затруднено, чем объясняется и меньшая поверхностная активность на висмуте *изо*-C₃H₇ОН по сравнению с *n*-C₃H₇ОН.

При сравнительном изучении адсорбции нормального и изоамилового спиртов на границе раствор/ртуть выяснялось, что адсорбируемость нормального спирта больше адсорбируемости изосоединения [8]. На ртутном электроде, как и на висмуте, для изосоединения характерны более высокое значение адсорбционного скачка потенциала $\Phi_{\text{ад}}$ и площади под одной адсорбированной молекулой, но более низкое значение константы адсорбционного равновесия B_0 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Пуллерите Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, 5, 886 (1969).
2. Пуллерите Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, 5, 1009 (1969).
3. Пуллерите Р., Пальм У., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 73 (1969).

4. Андрусев М. М., Николаева-Федорович Н. В., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 3, 1247 (1967).
5. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Сурвила А. А., Электрохимия, 1, 738 (1965).
6. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., в сб.: Современные аспекты электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса. Изд-во «Мир», М., 1967, стр. 170.
7. Дамаскин Б. Б., Сурвила А. А., Рыбалка Л. Е., Электрохимия, 3, 146 (1967).
8. Леркх Р., Дамаскин Б. Б., Ж. физ. хими, 38, 1154 (1964).

Поступила: 5/1 1972.

NORMAAL- JA ISOPROPÜÜLALKOHOLI ADSORPTSIOONI VÕRDLEV UURIMINE PIIRPINDADEL LAHUS/ÕHK JA LAHUS/VISMUT

R. Pullerits, M. Moldau, U. Palm, V. Past

Resümee

Alifaatsete ühendite struktuuri mõju nende adsorptsioonilisele käitumisele uuriti vismutelektroodil normaal- ja isopropanooli lahustes diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil. Määrati pindpinevused ja piirpinevused eralduspindadel lahus/õhk ja lahus/vismut. Katseandmete alusel on näidatud, et *n*-propanooli adsorptsioon on mõlemal piirpinnal suurem kui *iso*-propanoolil. Leiti, et isoühendil on piiriline adsorptsioonipotentsiaali hüpe ja molekuli poolt hõivatud pindala adsorbses kihis suurem, adsorptsiooni tasakaalukonstant aga väiksem kui normaalühendil.

COMPARATIVE STUDY OF ADSORPTION OF NORMAL AND ISOPROPYL ALCOHOLS ON SOLUTION/AIR AND SOLUTION/BISMUTH INTERFACES

R. Pullerits, M. Moldau, U. Palm, V. Past

Summary

The influence of the structure of aliphatic compounds on their adsorption behaviour has been studied in solutions of *n*- and *iso*-propyl alcohols on bismuth electrode by the differential capacitance measurement method. The values of the surface tension of solution/air and solution/bismuth interfaces have been calculated. The results showed the adsorption of *n*-propyl alcohol was on the both interfaces higher than that one in the case of *iso*-propyl alcohol. In comparison with isopropyl alcohol the *n*-compound has greater values of the adsorption potential drop and of the surface area, occupied by one molecule of alcohol in the adsorption layer on the electrode, but the adsorption equilibrium constant of *iso*-isomer has a somewhat less value than that one of *n*-propyl alcohol.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ БОРА НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКОВОГО СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА

А. Калдалу, А. Тюр, Г. Весман, В. Лоодмаа

Кафедра неорганической химии

Методом гальваностатических кривых заряжения изучено влияние окиси бора и бората калия на окисление пористого серебряного электрода в щелочной среде и выделение кислорода на нем. Показано влияние температуры спекания электродов и времени пропитывания их на эффективность действия примеси B_2O_3 . Предположено, что при температуре спекания электродов образуется между примесью и серебром соединение типа $Ag_2O \cdot 4B_2O_3$.

Процесс заряда серебряно-кадмиевых аккумуляторов сопровождается в какой-то мере выделением кислорода с поверхности серебряного анода. В целях заторможения выделения газа одновременно с окислением серебра и достижения тем самым более полного расхода электричества на основной процесс заряжения используют некоторые примеси, введенные в активную массу положительного электрода [1—4].

По литературным данным изучено влияние ряда окислов металлов на перенапряжение выделения кислорода на серебре и степень окисления активной массы электрода. Основываясь на результатах наших предыдущих работ [4] и сравнивая их с литературными данными [2, 3], можно считать более эффективными примесями окислы галлия, таллия и циркония, введенные в серебряный порошок.

Ввиду того, что положительный эффект окислов Ga и Tl на работу Ag-электрода уже установлен, интерес представляло исследовать влияние соединений В и Al, находящихся в той же подгруппе периодической системы.

Более подробно нами изучалось влияние примеси B_2O_3 в активной массе электрода и бората в растворе электролита (10 N КОН) на анодные процессы серебряного электрода. Изме-

рения производились методом гальваностатических кривых заряжения. Аппаратура и методика проведения гальваностатических измерений, а также способ приготовления пористых электродов описаны нами ранее [5]. Температура спекания электродов с примесью B_2O_3 варьировалась. Кроме обычной температуры ($450^\circ C$), провели спекание электродов при $185^\circ C$ и $500^\circ C$ с целью выяснения влияния температуры на свойства электродов и последующее окисление их. Перед опытами электроды пропитывались в рабочем растворе под атмосферным давлением в течение от одних до пяти суток. Электродом сравнения служил окиснортутовый электрод в $10 N$ растворе щелочи.

Кривые заряжения регистрировались при плотности зарядного тока 4 мА/см^2 , которая, по нашим данным [5], находится в интервале оптимальных плотностей тока. Для измерения объема кислорода, выделявшегося параллельно с окислением серебра, электрохимическую ячейку снабжали микробюреткой, к которой была припаяна стеклянная воронка для сбора газа. Во избежание растворения первых порций кислорода в электролите раствор в пространстве исследуемого электрода предварительно насыщался кислородом при поляризации вспомогательного никелевого анода. После некоторой паузы для удаления пузырьков газа из раствора регулировался начальный уровень жидкости в бюретке. Токопровод электрода покрывался щелочноупорным лаком из органического стекла, растворенного в дихлорэтане.

Основным электролитом служил $10 N$ раствор едкого калия, марки «ч.д.а.» чехословацкого производства, в дистиллированной воде. Окись бора получалась прокаливанием борной кислоты, марки «х.ч.», при $200^\circ C$. Примесь вводилась в серебряный порошок до прессования электродов в количестве 1 или 5 весовых процентов, в раствор электролита — 5 весовых процентов.

Электроды с примесью B_2O_3 отличались высшей механической прочностью по сравнению с серебряными электродами без примеси. Электроды, спекание которых проводилось при температурах $450^\circ C$ и $500^\circ C$, имели одинаковый внешний вид и прочность. Результаты изучения влияния времени пропитывания электродов с 5%-ной примесью B_2O_3 , спеченных при разных температурах, на коэффициент окисления активной массы электрода $K_{\text{окис.}}$ и сдвиг потенциала электрода в анодную сторону при стационарном выделении кислорода на нем $\Delta\phi$ приведены на рис. 1 и 2. Опыты показали, что пятипроцентная примесь B_2O_3 в Ag -электродах, спеченных при высоких температурах, повышает значения $K_{\text{окис.}}$ и $\Delta\phi$ по сравнению с соответствующими коэффициентами электродов без примесей.

Однопроцентная примесь окиси бора оказалась недостаточной для проявления заметного влияния на анодное поведение пористого серебряного электрода. Добавление бората калия в раствор

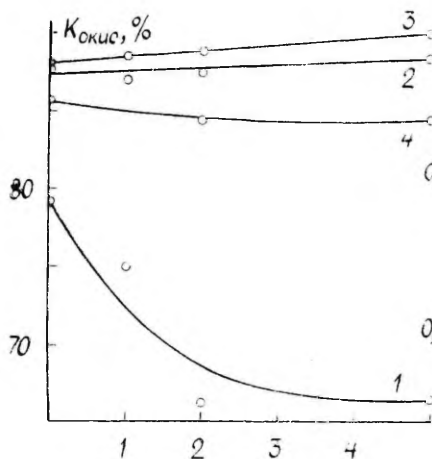


Рис. 1. Зависимость коэффициента окисления активной массы электрода от времени пропитывания электродов при разной температуре спекания их: 1 — 185°С; 2 — 450°С; 3 — 500°С; 4 — Ag-электрод без примеси, 450°С.

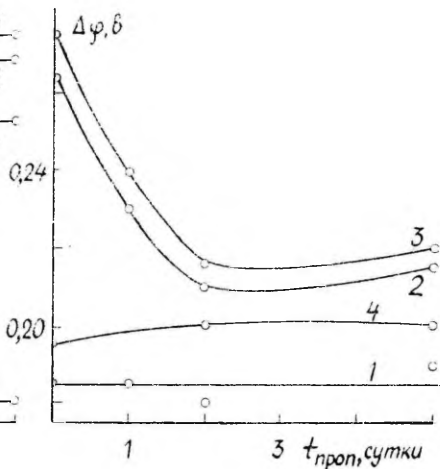


Рис. 2. Зависимость разницы потенциалов выделения кислорода и образования AgO от времени пропитывания электродов при разной температуре спекания их: 1 — 185°С; 2 — 450°С; 3 — 500°С; 4 — Ag-электрод без примеси, 450°С.

электролита снизило как значение коэффициента окисления активной массы электрода, так и сдвиг потенциала электрода при явном выделении кислорода от стационарного потенциала образования AgO.

Вольюметрическое измерение выделявшегося на поверхности электрода кислорода делает возможным количественно оценивать роль выделения O_2 одновременно с процессом окисления серебра. Примесь окиси бора препятствует выделению кислорода. На рис. 3 показана зависимость объема выделявшегося кислорода от отношения $Q_t/Q_{\text{теор.}}$, где Q_t обозначает количество электричества, данное электроду к определенному моменту времени. Оба электрода спечены при температуре 450°С и пропитывались двое суток.

По нашим данным, в литературе нет сведений о применении окиси бора в целях улучшения работы серебряного электрода аккумуляторов. Основываясь на экспериментальных данных и общих сведениях о системе Ag— B_2O_3 , можно предположить, что при спекании электродов (при температуре 450°С и выше) в результате химического воздействия Ag с окисью бора образуется соединение типа $Ag_2O \cdot 4B_2O_3$ [6]. При более низкой температуре (185°С) образование такого соединения невероятно.

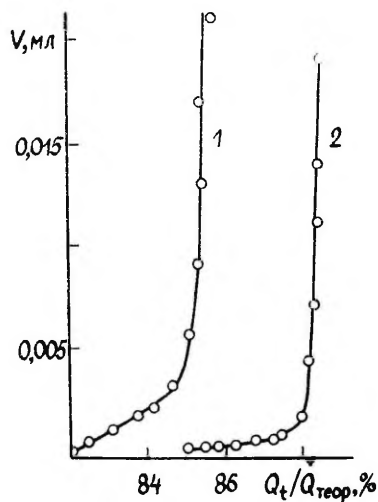


Рис. 3. Зависимость объема выделявшегося кислорода от доли емкости, заданной электроду к данному моменту времени: 1 — Ag-электрод без примеси; 2 — Ag-электрод с 5% B_2O_3 .

Оксид бора, введенная в электрод, растворяется в щелочи и понижает коэффициент окисления активной массы электрода.

Тормозящее действие окиси бора на выделение кислорода, по-видимому, объясняется образованием тонкого слоя B_2O_3 или $Ag_2O \cdot 4B_2O_3$ на поверхности электрода. Предварительное пропитывание электродов содействует растворению соединений бора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hosoko T., Matsui M., *Denki Kagaku*, **30**, 479 (1962).
2. Гайворонская Н. П., Ерейская Г. П., Дунаева Т. И., Скаловзубов М. Ф., Исследования в области прикладной электрохимии, т. 190. Новочеркасск, 1969, стр. 81.
3. Архангельская З. П., Березина Н. В., Сборник работ по хим. ист. тока, вып. 2, Л., 1967, стр. 120.
4. Роос А. А., Пуусепп М. Я., Лоодмаа В. Р., Сборник работ по хим. ист. тока (в печати).
5. Лоодмаа В., Пуусепп М., Роос А., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **265**, 28 (1970).
6. Krogh-Moe J., *Acta crystallogr.*, Copenhagen, **18**, 77 (1965).

Поступила: 26/X 1971.

BOORI LISANDI MÕJU PULBRILISE HÕBEELEKTROODI ANOODSELE OKSÜDATSIOONILE

A. Kaldalu, A. Tüür, G. Vesman, V. Loodmaa

Resümee

Galvanostaatiliste laadimiskõverate meetodil uuriti booroksiidi ja boraadi mõju poorse hõbeelektroodi oksüdatsioonile leeliselises keskkonnas ja hapniku eraldumisele hõbeda pinnal. Elektroodide paagutamistemperatuuri ja immutusaja varieerimine mõjutas küllalt oluliselt lisandi toime efektiivsust. Oletati, et elektroodide paagutamisel kõrgemate temperatuuride juures moodustub Ag ja lisandi vahel kaksikoksiidi tüüpi ühend $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$.

INFLUENCE OF BORON ADMIXTURE UPON THE ANODIC OXIDATION OF POROUS SILVER ELECTRODE

A. Kaldalu, A. Tüür, G. Vesman, V. Loodmaa

Summary

The influence of boron oxide upon the anodic oxidation of porous silver electrode and the evolution of oxygen on oxidized surface of it in the alkaline solution has been studied. The results obtained in this work indicate that the efficiency of charging of the electrode with boron admixture greatly depends on the sintering temperature of electrodes. It is probably caused by chemical interaction of boron oxide and silver to form a compound $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ РТУТИ, МЫШЬЯКА И ЦИАНИД-ИОНА НА ВНЕДРЕНИЕ КАЛИЯ И БАРИЯ В СВИНЦОВЫЙ КАТОД

Д. Кубышкин, В. Лоодмаа

Кафедра неорганической химии



Исследованы катодные поляризационные кривые и гальваностатические кривые переключения катодного тока в анодный свинцового электрода. Применялись 1 *N* раствор КОН и 0,3 *N* раствор Ва(ОН)₂ без примесей и с примесями ртути, мышьяка и цианид-иона. На основе экспериментальных данных сделаны заключения об относительной скорости внедрения калия и бария. Показано, что отравление электрода ртутью благоприятствует процессу катодного внедрения K^+ и Ba^{2+} в свинец, а примесь мышьяка существенно изменяет состояние поверхности электрода.

О влиянии примесей Hg, As и CN^- на процесс катодного выделения водорода в литературе имеется довольно много данных, хотя мнения разных авторов часто расходятся. Влияние примесей ртути и мышьяка на внедрение щелочных металлов в материал катода изучено ранее в случае свинцового [1] и серебряного [2] электродов. Наблюдаемое авторами увеличение количества электрохимически активных веществ на электродах объясняется соосаждением примеси и щелочного металла [1] или нахождением на поверхности электрода промежуточных продуктов образования арсина [2].

В настоящей работе изучалось электрохимическое поведение свинцового катода (С—000) в 1 *N* растворе КОН и 0,3 *N* растворе Ва(ОН)₂, а также влияние примесей Hg, As и CN^- в тех же растворах. Растворы были предварительно электрохимически очищены. Электроды до начала измерений подвергались 4-часовой катодной поляризации при плотности тока $i = 2 \cdot 10^{-2}$ а/см². В ходе поляризации ток несколько раз выключался на 2—3 секунды, чтобы получить электрод с более разработанной поверх-

ностью. Предварительная поляризация и измерения проводились в атмосфере очищенного водорода.

После предварительной катодной поляризации измерялась катодная поляризационная кривая электрода, после этого приступали к гальваностатическим измерениям. Анодный ток при снятии хронопотенциограмм выбирался $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ a/cm^2 , кривые переключения фотографировались с экрана осциллографа С1-19. В опытах с примесями в пространство исследуемого электрода электролитической ячейки вводили As_2O_3 или KCN , так, что раствор щелочи стал 10^{-4} или 10^{-3} M по отношению к примесям. Отравление электрода ртутью производилось катодной поляризацией при $i = 2 \cdot 10^{-3}$ a/cm^2 в сернокислом 10^{-3} M растворе $HgSO_4$ в течение 10 сек.

Гальваностатические кривые переключения обрабатывались по методике [3]. Для расчета емкости C электрода между двумя потенциалами электрода φ (двумя метками на экране осциллографа) использовалась электронно-вычислительная машина «Наири-2». На основе результатов строили C, φ -кривые, путем графического интегрирования которых получалось количество электричества Q_m , отвечающее количеству электрохимически активного вещества, ионизировавшегося в определенной области потенциалов электрода. Значения потенциалов даны по отношению к водородному электроду в исследуемом растворе.

Поляризационные кривые, снятые в сторону уменьшения плотности тока, имели область резкого спада потенциала, которая находилась в промежутке от $-1,05$ в до $-0,70$ в в обоих растворах. Отравление электродов ртутью и цианид-ионом заметно не влияет на форму поляризационных кривых — в первом случае наблюдается повышение катодного потенциала на 20 мв, во втором — понижение на 50 мв во всем ходе кривой. В случае отравленных мышьяком электродов на $\varphi, \lg i$ -кривых

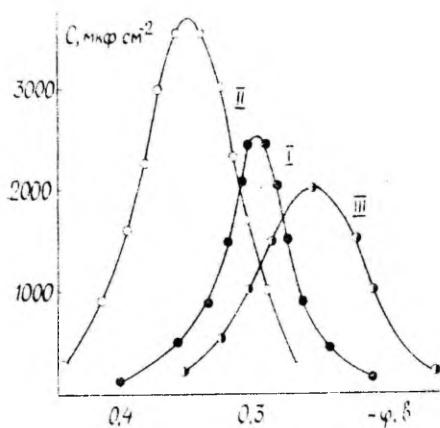


Рис. C, φ -кривые свинцового электрода в 1 N чистом растворе KOH (1) и с примесями ртути (2) и мышьяка (3).

отсутствует область резкого спада потенциала, т. е. происходит выпрямление кривой. Кривая протекает параллельно с нижней частью $\varphi, \lg i$ -кривой неотравленного электрода, но 0,16 в ниже. Аналогичное изменение хода поляризационной кривой под действием примеси мышьяка обнаружено ранее в случае Ag катода [2].

Типичные C, φ -кривые свинцового электрода показаны на рисунке. Средние значения Q_M и потенциалов максимума C, φ -кривых φ_M приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Раствор	Примесь	$Q_M, \frac{\text{мккул}}{\text{см}^2}$	$\varphi_M, \text{в}$
1 N KOH	—	105 ± 8	$-0,300 \pm 0,010$
0,3 N Ba(OH) ₂	—	45 ± 6	$-0,320 \pm 0,008$
1 N KOH	Hg	165 ± 10	$-0,335 - 0,010$
0,3 N Ba(OH) ₂	Hg	120 ± 10	$-0,347 \pm 0,015$
1 N KOH	As ₂ O ₃	140 ± 10	$-0,255 \pm 0,010$
0,3 N Ba(OH) ₂	As ₂ O ₃	74 ± 8	$-0,280 \pm 0,015$
1 N KOH	KCN	75 ± 8	$-0,255 \pm 0,010$
0,3 N Ba(OH) ₂	KCN	32 ± 10	$-0,252 \pm 0,015$

Так как на поверхности свинца электрохимически активный водород не накапливается, причиной наблюдаемых максимумов псевдоемкости в случае неотравленных электродов является электрохимическое разложение интерметаллидов. Ввиду того, что кристаллографические радиусы K^+ и Ba^{2+} приблизительно одинаковы (соответственно 1,33 Å и 1,36 Å), а заряд катиона бария в два раза больше, можно было бы ожидать больших значений Q_M в растворе Ba(OH)₂. Такой эффект в случае оловянного катода действительно наблюдался [4], но в случае свинца наши экспериментальные данные говорят об обратном. Конечно надо учитывать разницу в концентрациях применяемых растворов щелочей, но максимум на C, φ -кривой, который отвечает потенциалу, при котором скорость ионизации максимальна, для раствора Ba(OH)₂ сдвинут на 0,025 в в отрицательную сторону по сравнению с раствором KOH. Это указывает на меньшую стабильность интерметаллида с барием.

Отравление электродов ртутью вызывает некоторое повышение Q_M и смещение φ_M в отрицательную сторону, что указывает на увеличение скоростей внедрения и разложения интерметаллида. Здесь возможно существование тройных интерметаллидов или внедрение K и Ba в свинец через соответствующие амальгамы.

Примесь KCN ведет к уменьшению Q_M , что можно связать с пассивацией электрода. По нашим данным, в литературе отсутствуют сведения о влиянии цианид-иона на процесс внедрения щелочных металлов.

Примесь мышьяка оказывает сильное влияние на электрохимические свойства свинцового электрода, что проявляется в изменении хода φ , $\lg i$ -кривой и смещении φ_m к более положительным потенциалам. Эти эффекты позволяют сделать вывод, что Q_m в случае отравленного мышьяком электрода, по-видимому, не вызван ионизацией двойных интерметаллидов. Анодными процессами, которые являются причиной возникновения максимума в этом случае, являются, по всей вероятности, ионизация накопленного на катодном осадке As арсина и промежуточных продуктов его образования (AsH , AsH_2) или разложения содержащегося As интерметаллида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Астахов И. И., Томашова Н. Н., Электрохимия, **1**, 1023 (1965).
2. Лoodmaa В. Р., Паст В. Э., Электрохимия, **3**, 260 (1967); Лoodmaa В., Мукс Э., Паст В., Уч. Зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **219**, (15) (1968).
3. Паст В. Э., Тамм Ю. К., Тохвер Л. В., Электрохимия, **5**, 534 (1969).
4. Кукк Ю. А., Паст В. Э., Электрохимия, **7**, 1863 (1971).

Поступила: 05/X 1971.

ELAVHÕBEDA, ARSEENI JA TSÜANIID-IOONI MÕJU UURIMINE KAALIUMI JA BAARIUMI SISSETUNGIMISELE PLIIKATOODI

D. Kubõškin, V. Loodmaa

Resümee

Uuriti Hg, As_2O_3 ja KCN lisandite mõju pliielektroodi elektrookeemilisele käitumisele 1 N KOH ja 0,3 N $Ba(OH)_2$ lahuses galvanostaatiliste vooluümberlülitamiskõverate meetodil. Katsetulemuste alusel järeldati, et K^+ tungib katoodisel polariseerimisel pliielektroodi paremini kui Ba^{2+} . Hg lisand soodustab intermetallilise ühendi teket kaaliumi või baariumi ja plumbumi vahel. As lisand kutsus esile elektroodi omaduste tunduva muutumise, mis võib olla põhjustatud arsiini tekke vaheproduktide (AsH , AsH_2) kogunemisest elektroodile.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF Hg, As₂O₃ AND KCN ADMIXTURES ON THE INCORPORATION OF POTASSIUM AND BARIUM IN THE LEAD CATHODE

D. Kuboškin, V. Loodmaa

Summary

The influence of Hg, As₂O₃ and KCN on the electrochemical behavior of lead cathode in 1 N KOH and 0.3 N Ba(OH)₂ solution has been studied. According to the experimental data we can conclude that potassium incorporated into the lead cathode better than barium. The admixture of Hg promotes the formation of surface compounds between K or Ba and Pb. The admixture of As essentially changes the electrochemical properties of the cathode, which may be caused by the evolution of AsH₃ on it.

К ПРИМЕНЕНИЮ ДВУОКСИ ХЛОРА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

А. Кооригс

Кафедра неорганической химии

Рассмотрено влияние ClO_2 на электрокинетический потенциал коллоидных частиц в природной воде (озеро Юлемисте). Показано, что под действием небольших добавок ClO_2 уменьшается концентрация и электрокинетический потенциал коллоидных частиц, улучшаются условия коагуляции взвешенных частиц. Заметно уменьшается и цветность воды.

Коллоидные частицы органического и биологического происхождения в природной воде являются, в основном, гидрофильными. Они характеризуются относительно высоким значением электрокинетического или ζ -потенциала [1] и трудно поддаются коагуляции.

В предыдущей работе [13] нами было показано, что в воде озера Юлемисте содержатся в относительно большом количестве частицы с высоким значением ζ -потенциала, которые трудно подвергаются коагуляции. В настоящей работе рассматривается влияние небольших добавок ClO_2 на значение ζ -потенциала коллоидных частиц в природной воде. ClO_2 в процессе очистки воды широко применяется как бактерицидное вещество и как окислитель низкомолекулярных органических веществ [2—11].

Экспериментальная часть

Исследовалась сырая вода озера Юлемисте, к которой была прибавлена ClO_2 в количестве 3—11 мг на 1 литр воды. ClO_2 была получена действием KClO_3 на $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде [14].

Измерения ζ -потенциала проводились микроэлектрофоретическим методом, описанным в предыдущей работе [13]. Результаты измерений в виде зависимости относительного содержания

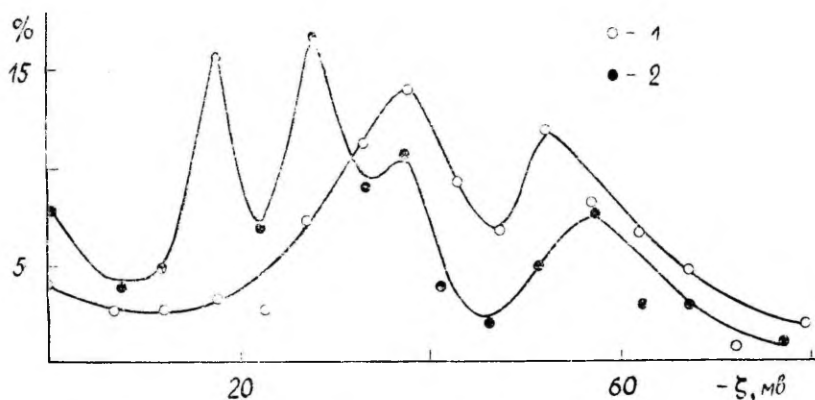


Рис. 1. Кривые распределения коллоидных частиц по ζ -потенциалу (проба 11. 05. 71): 1 — сырая вода, 2 — сырая вода с добавкой ClO_2 10,7 мг/л.

частиц (%) от ζ -потенциала (мВ) представлены на рисунках 1 и 2. Определение частичной концентрации показало, что общее число частиц в воде при добавках ClO_2 3—11 мг/л уменьшается на 30—70%.

Как видно из рисунков 1 и 2, ClO_2 в основном действует на электрокинетическую подвижность частиц с более высоким значением ζ -потенциала ($-\zeta > 30$ мВ). Относительное содержание таких частиц уменьшается и увеличивается относительное содержание частиц с более низким значением ζ -потенциала. Вычисления по площади, ограниченной кривой распределения (с учетом общего уменьшения числа частиц), показали, что число частиц

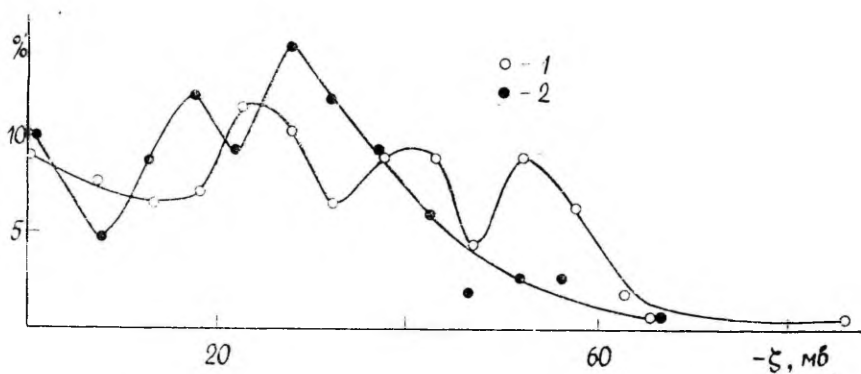


Рис. 2. Кривые распределения коллоидных частиц по ζ -потенциалу (проба 14. 06. 71): 1 — сырая вода, 2 — сырая вода с добавкой ClO_2 4,8 мг/л.

со значением $-\zeta > 30$ мв уменьшается примерно в два раза больше, чем число частиц $-\zeta < 30$ мв.

Так как частицы с более высоким значением ζ -потенциала являются преимущественно органического (биологического) происхождения [1], то уменьшение ζ -потенциала и числа частиц под действием добавок ClO_2 связано, видимо, с окислением органического вещества. Некоторые частицы окисляются до низкомолекулярных соединений. Поскольку при измерениях не было обнаружено возникновения более крупных частиц, то объяснить уменьшение числа частиц под действием добавок ClO_2 коагуляцией нельзя.

Проведенные опыты с добавкой коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ показали, что для получения воды необходимой чистоты после хлорирования требовались добавки 10—15 мг коагулянта на 1 литр воды (в пересчете на Al_2O_3), а после обработки с ClO_2 достаточной оказалась доза 6—9 мг коагулянта на 1 литр воды. Это свидетельствует о том, что под действием ClO_2 заметно уменьшается оптимальная доза коагулянта. Такое действие ClO_2 , видимо, объясняется тем, что частично разрушаются защитные коллоиды (в основном гуминовые вещества). Кроме того, преимуществом обработки воды с добавками ClO_2 перед хлорированием можно считать то, что ClO_2 не оставляет неприятного запаха и привкуса [11].

В составе природной воды всегда имеются органические соединения (гуминовые вещества), которые обуславливают цветность воды. Эти окрашивающие органические вещества в процессе очистки воды адсорбируются на хлопьях коагулянта и удаляются [15], однако это приводит к дополнительному повышению количества добавляемого коагулянта. Кроме того, для эффективного удаления цветности требуется регулирование pH до значения 5,0—5,7 [16—17]. Результаты полученные в данной работе.

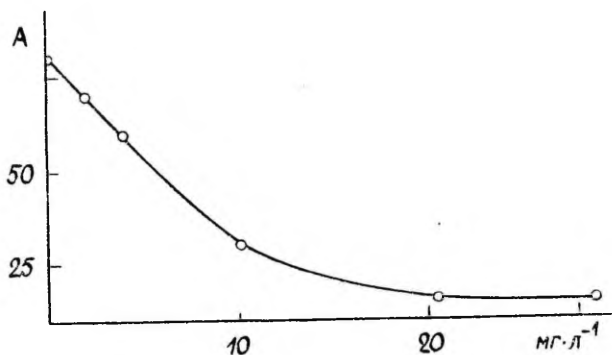


Рис. 3. Зависимость цветности воды от добавки ClO_2 : A — цветность в градусах по кобальто-хроматной шкале.

показывают, что прибавлением ClO_2 к сырой воде можно достигнуть сильного ослабления цветности (рис. 3) и нет надобности тратить дополнительные количества коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Исчезновение цветности происходит одновременно с астабилизацией коллоидных частиц.

Так как цветность воды в основном обусловлена гуминовыми веществами, то, по всей вероятности, эти вещества окисляются в низкомолекулярные соединения. Сильная окисляющая способность является значительным преимуществом ClO_2 по сравнению с хлорированием воды. Под действием хлора гуминовые вещества не разлагаются, а соединяются с хлором и образующиеся соединения не удаляются из воды [18—19]. Следовательно, применение ClO_2 позволяет повысить эффективность процесса очистки воды, так как ClO_2 одновременно является стерилизирующим, астабилизирующим и окисляющим веществом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bean E. R., Bull. Engng and Archit., **56**, 46 (1966).
2. Reyckler A., Bull. Soc. Chim. Paris, **25**, 665 (1901).
3. Aston R. N., Synan J. F., J. New Engl. Water Works Assoc., **62**, 80 (1948).
4. Leseurre A., Bull. Sci. pharmacol., **43**, 713 (1936).
5. Bayli J. R., J. Amer. Water Works Assoc., **42**, 24 (1950).
6. Ridenour G. M., J. Amer. Water Works Assoc., **41**, 561 (1949).
7. Ridenour G. M., Armbruster E. H., J. Amer. Water Works Assoc., **41**, 537 (1949).
8. Ingols R. S., J. Inst. Water Engs., **9**, 581 (1951).
9. Bernarde M. A., Israel B. M., Olivieri N. P., Ganstrom M. L., Appl. Microbiol., **13**, 776 (1965).
10. Berndt H., Arch. Hyd. und Bakteriol., **149**, 10 (1965).
11. Staquet M., Techn. eau, **276**, 35 (1969).
12. Myhrstad J. A., Samdal J. E., J. Amer. Water Works Assoc., **61**, 205 (1969).
13. Коорите А., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **265**, 61 (1970).
14. Брауер Г., Руководство по препаративной неорганической химии. Изд-во ИЛ, М., 1956.
15. Барышников Т. И., Казанцева Л. З., Изв. высш. уч. зав. Стр-во и архитектур., **3**, 87 (1965).
16. Ockershausen R. W., Pulp and Paper, **69**, 29 (1968).
17. Williams R., J. Amer. Water Works Assoc., **57**, 801 (1965).
18. Souček J., Kopecký F., Fortschr. Wasserchem., **1**, 189 (1964).
19. Moravec J., Souček J., Fortschr. Wasserchem., **1**, 193 (1964).

Поступила: 15/І 1972.

KLOORDIOKSIIDI KASUTAMISEST LOODUSLIKE VETE PUHASTAMISEL

A. Koorits

Resümee

Käesolevas töös uuriti ClO_2 mõju looduslikes vetes leiduvate kolloidosakeste elektrokineetilisele potentsiaalile. Näidati, et ClO_2 mõjul väheneb vees sisalduvatel kolloidosakestel nii elektrokineetiline potentsiaal kui ka osakeste kontsentratsioon. ClO_2 lisandi toimel paranevad kolloidosakeste koagulatsioonitingimused ning väheneb märgatavalt vee värvus.

ÜBER DIE ANWENDUNGSMÖGLICHKEIT DES CHLORDIOXIDES ZUR REINIGUNG DES NATÜRLICHEN WASSERS

A. Koorits

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung des Einflusses von kleinen Mengen des Chlordioxides auf das elektrokinetische Potential der kolloidalen Teilchen im natürlichen Wasser. Es wird nachgewiesen, dass bei Zusatz von ClO_2 das elektrokinetische Potential des kolloidalen Teilchen und Gesamtkonzentration abklingen. Dabei werden sowohl eine Verbesserung des Koagulationsbedingungen als auch eine Verminderung der Färbung des Wassers beobachtet.

О КОНЦЕНТРИРОВАНИИ И ИЗВЛЕЧЕНИИ НИКЕЛЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПУТЕМ ИОННОГО ОБМЕНА

Х. Лаанпере, П. Түяр

Кафедра неорганической химии

В настоящей работе изучалось концентрирование и извлечение никеля из сточных вод гальванических цехов никелирования методом ионного обмена на катионите КУ-2.

Для регенерации применяли растворы NaCl и HCl и их смеси разных концентраций. На основе экспериментальных данных самой целесообразной смесью для применения в промышленности является смесь 2N растворов NaCl и HCl.

Применение серной кислоты для регенерации является невозможным ввиду образования осадка CaSO_4 в ионообменной колонне.

Извлечение цветных металлов из сточных вод гальванических цехов имеет актуальное значение как метод получения ценных металлов из содержащих их сточных вод. С другой стороны, очистка растворов от катионов физиологически активных металлов имеет и санитарно-гигиеническое значение.

Для извлечения ценных составляющих из малоконцентрированных растворов широко используется реакция ионного обмена [1]. Этот метод является весьма эффективным и дешевым методом концентрирования никеля из больших объемов разбавленных растворов. Регенерацию катионита от никеля обычно проводят растворами сильных минеральных кислот и их солей [2], а также растворами комплексообразователей [3]. При этом концентрация никеля в растворе увеличивается в десятки и сотни раз [2]. При регенерации серной кислотой катионита, насыщенного ионами Ca^{2+} , последние осаждаются в слое катионита в виде малорастворимого CaSO_4 . В связи с затруднениями, обусловленными осаждением CaSO_4 , для регенерации предпочитается применение соляной кислоты или ее солей.

Для оценки возможности ионообменной очистки соединений никеля от солей кальция и магния необходимы сведения о равно-

весном распределении этих ионов между раствором и ионитом. По этому вопросу в литературе данные ограничены [4, 5]. Из работы [5] ясно, что никель занимает промежуточное положение по сорбируемости между кальцием и магнием.

Экспериментальная часть

В данной работе изучалось концентрирование никеля методом ионного обмена из растворов, аналогичных по составу сточным водам гальванических цехов никелирования.

Насыщение и регенерация катионита проводились в ионо-обменных колоннах, диаметр которых был 19 мм, высота рабочего слоя ионита 75 см и объем 210 см³. Вес загруженного в колонну катионита составляет около 100 грамм (в пересчете на воздушно-сухой катионит). Общая обменная емкость колонны 460 мг-экв. Скорость протекания раствора через колонну регулировали стеклянными кранами.

Лабораторные опыты проводились на катионите КУ-2 (диаметр зерен 0,5—1,0 мм, содержание дивинилбензола 6—8%). Перед работой катионит кондиционировался путем обработки его 2*N* раствором NaCl в статических условиях. Определили содержание влаги [6], динамическую обменную емкость и насыпной вес катионита [7].

Результаты этих определений:

Содержание влаги:

ионная форма	содержание влаги, %
Ni ²⁺	45,5±0,15
Na ⁺	49,3±0,13
H ⁺	55,4±0,09

Динамическая обменная емкость 4,7±0,12 мг-экв/г.

Насыпной вес: 0,94 г/см³.

Перед насыщением катионит был переведен в натриевую форму. Для насыщения применяли растворы с разным содержанием ионов Ni²⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺:

Раствор 1: 4 мг-экв/л Ni²⁺, 2,7 мг-экв/л Ca²⁺, 1,3 мг-экв/л Mg²⁺
Раствор 2: 3 мг-экв/л Ni²⁺, 4,0 мг-экв/л Ca²⁺, 1,0 мг-экв/л Mg²⁺
Раствор 3: 1 мг-экв/л Ni²⁺, 5,3 мг-экв/л Ca²⁺, 2,5 мг-экв/л Mg²⁺

Кроме основных компонентов, в состав растворов входили следующие вещества: 17,9 мг/л H₃BO₃, 3,59 мг/л NaF, 5,95 мг/л NaCl и 1,79 мг/л поверхностно-активного вещества — нафталиндисульфоновой кислоты.

Раствор насыщения пропускали через колонну со скоростью $5,0 \pm 0,2$ м/час. Насыщение проводилось до появления Ni^{2+} -ионов в фильтрате (реакция с диметилглиоксимом). После цикла насыщения колонну промывали дистиллированной водой до исчезновения Ni^{2+} -ионов в фильтрате.

Регенерацию проводили 1,4 и 4,0 N растворами NaCl и HCl, смесью их 0,6; 1,5 и 4,0 N растворов в отношении 1 : 1. Регенерирующий раствор пропускали через колонну со скоростью $2,5 \pm 0,1$ м/час. Порции фильтрата собирали в мерные колбы емкостью 25, 50 и 100 см³. Суммарное количество вытесняемых из катионита ионов Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} определялось комплексометрическим титрованием с раствором трилона Б. Концентрация ионов никеля определялась колориметрическим методом [8] на фотоколориметре ФЭК—56. Суммарную концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} рассчитывали по разности.

На основе экспериментальных данных были построены выходные кривые — зависимость суммарной концентрации двухзарядных ионов (Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), суммарной концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и концентрации ионов Ni^{2+} от количества регенерирующего раствора (в мг-экв), пропускаемого через ионообменную колонну.

Обсуждение результатов

При регенерации 4,0 N растворами HCl и NaCl и их смесью (таблица) наивысшая степень концентрирования (отношение кон-

Т а б л и ц а

Регенерация колонн, насыщенных раствором 1

Регенерирующий раствор	Степень концентрирования	Расход регенерирующего вещества, мг-экв
4,0 N HCl	340	2800
4,0 N NaCl	250	3800
смесь 4,0 N HCl и 4,0 N NaCl (1 : 1)	300	2800
смесь 1,5 N HCl и 1,5 N NaCl (1 : 1)	190	1500
смесь 0,6 N HCl и 0,6 N NaCl (1 : 1)	85	840

центрации ионов Ni^{2+} в фильтрате к концентрации ионов Ni^{2+} в растворе насыщения) достигается применением 4 N раствора HCl. Регенерируя со смесью 4 N растворов NaCl и HCl, степень концентрирования в некоторой степени уменьшается, но расход регенерирующего реактива остается прежним.

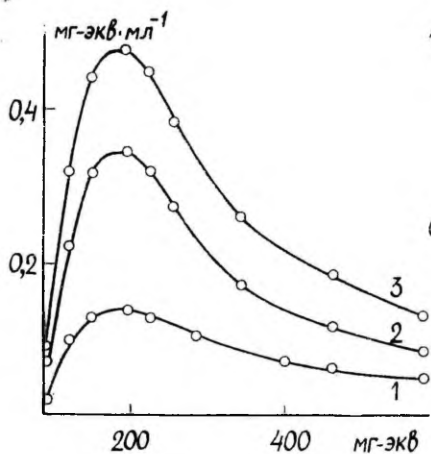


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов Ni^{2+} (1), суммарной концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (2) и ионов Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} (3) от количества регенерирующего реактива.

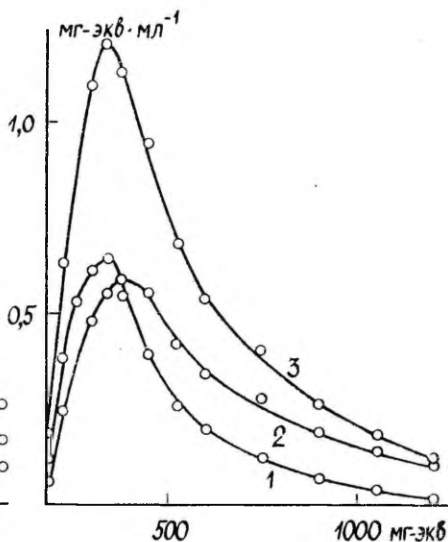


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов Ni^{2+} (1), суммарной концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (2) и ионов Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} (3) от количества регенерирующего реактива.

Сравнение данных, полученных при применении смесей растворов HCl и NaCl разных концентраций, приводит к выводу, что самой эффективной является смесь 2 N растворов HCl и NaCl , так как расход времени в некоторой степени уменьшается. Примене-

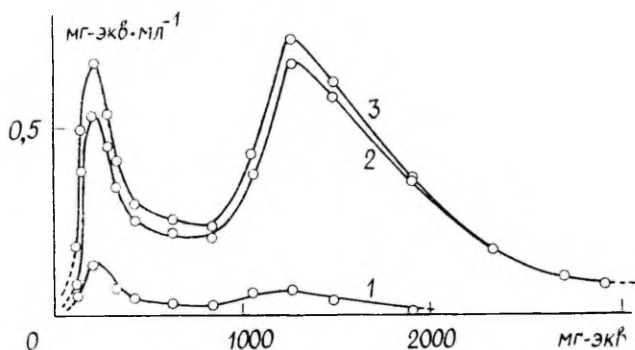


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов Ni^{2+} (1), суммарной концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (2) и ионов Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} (3) от количества регенерирующего реактива.

ние более концентрированных растворов для регенерации нецелесообразно, так как оно вызывает коррозирование аппаратуры.

К аналогичным выводам приводит регенерация колонн, насыщенных раствором 2. Также нет существенных различий в ходе выходных кривых. Примеры выходных кривых приведены на рис. 1 и 2. При регенерации колонн, насыщенных раствором 3, основную массу двухзарядных катионов вытесняли 0,6; 0,9; 1,35 и 2,5 *N* раствором HCl . Остатки этих катионов вытесняли 4,0 *N* раствором NaCl . На выходных кривых ионов Ni^{2+} наблюдаются два максимума при малых концентрациях HCl (до 1,0 *N* (рис. 3)). При больших концентрациях основная масса ионов Ni^{2+} вытесняется раствором HCl . При анализе фильтрата следует, что в первую очередь, вытесняются в основном ионы Mg^{2+} и Ni^{2+} , а затем ионы Ca^{2+} и Ni^{2+} . Заметного отличия поведения ионов Ni^{2+} от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} при регенерации с растворами HCl и NaCl не наблюдалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сасман С., Наход Ф., в сб. Ионный обмен. Изд-во ИЛ, М., 1951, стр. 245.
2. Гуляева Е. И., Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии. ЦИИЦМ, М., 1957, стр. 25.
3. Самуельсон О., Ионообменные разделения в аналитической химии. Изд-во «Химия», М.-Л., 1966.
4. Bonner O. D., Jumper C. F., Rogers O. C., J. Phys. chem., **62**, 250 (1958).
5. Горшков В. И., Рудакова Т. В., Ж. неорг. химии, **13**, 2608 (1968).
6. Лаанпере Х. В., Шемякин Ф. М., Изв. вуз-ов. Химия и химическая технология, **5**, 768 (1965).
7. ГОСТ 5695-53. Ионообменивающие вещества (1953).
8. Пешкова В. М., Громова М. И., Практическое руководство по спектрометрии и кондуктометрии. Изд-во МГУ, М., 1965, стр. 157.

Поступила: 05/X 1971.

NIKLI KONTSENTEERIMISEST JA ERALDAMISEST HEITVETEST IOONIVAHETUSE MEETODIL

H. Laanpere, P. Tüür

Resümee

Nikli kontsentreerimiseks ja eraldamiseks galvaanikatsehiide heitvetest kasutati kationiiti KU-2. Kationiiti regenereeriti erinevate kontsentratsioonidega HCl ja NaCl lahustega ja nende seguga. Eksperimentaalsete andmete põhjal on kõige otstarbekam regenereerimiseks kasutada 2*N* HCl ja NaCl lahuste segu.

CONCENTRATION AND SEPARATION OF NICKEL IONS FROM SEWAGE BY THE ION EXCHANGE

H. Laanpere, P. Tüür

Summary

The cation exchanger KU-2 has been used for concentration and separation of nickel ions from sewage. The cation exchanger was regenerated by solutions of NaCl, HCl and their mixtures with various concentrations. It was found that more advisable for regeneration was mixture of solutions of 2N HCl and NaCl.

К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ КАТИОНИТА КУ-2- (Na, H) В УСЛОВИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Х. Вахеметс, Л. Лейс, М. Риканд, Л. Суйт, Ф. Шемякин

Кафедра аналитической химии

Изучено влияние содержания водородной формы очищаемого катионита КУ-2-(Na, H) на процесс десорбции ионов железа(III) и меди(II) при использовании в составе водной фазы солей некоторых карбоновых кислот. Найдено, что в условиях малой буферной емкости водной фазы возрастание доли водородной формы ионита может привести к искажению влияния факторов на процесс десорбции ионов примесей. Образование комплексов обнаруживается во всех случаях, если в равновесном растворе не доминируют координационно насыщенные протонированные комплексы лигандов или не образуются смеси последних со свободными иона-

ми водорода. Зависимость типа $\lg \frac{S_M}{C_M} - p\{H_2T\}$ изображается ломаной линией, угловой коэффициент которой возрастает по мере роста концентрации свободного лиганда в равновесном растворе.

Сорбция поливалентных ионов сопровождается обычно обменом ионов водорода. В результате этого солевая форма катионита должна, по крайней мере частично, перейти в водородную. Восстановление солевой формы катионита неизбежно связано с повышением активности ионов водорода в регенерирующем растворе. Так как лиганды достаточно устойчивых комплексов являются в большинстве случаев относительно сильными основаниями, то в упомянутых условиях регенерация катионита с применением комплексообразующих агентов может оказаться малоэффективной.

Основная цель настоящей работы заключается в выяснении того, какое влияние может оказать изменение доли водородной формы в исходном катионите КУ-2-(Na, H) на процесс десорбции железа(III) и меди(II) при их низких начальных содержаниях

в ионите и в случае использования водных растворов солей некоторых карбоновых кислот в качестве регенерирующих.

Образцы ионита доводились до требуемого состава по ранее описанной методике [1]. Доля водородной формы определялась обратным титрованием избытка щелочи. В изученных образцах катионита доля водородной формы (P_H), выраженная в % от полной обменной емкости, находилась в пределах 3,8—29,7%, исходное содержание (доля) ионов железа(III) и меди(II) (P_M), выраженная в тех же единицах, было порядка 10^{-2} — 10^{-1} %. Источниками лигандов служили комплексон III (Na_2H_2Y), тартрат натрия (Na_2H_2T) и оксалат натрия (Na_2Ox). Содержание железа и меди в растворах комплексона III определялось после предварительного разложения комплексов смесью концентрированной серной кислоты (х.ч.) и 30%-ного пергидроля (ос.ч.). Оксалатные комплексы предварительно разлагались действием 0,1 М раствора перманганата калия, содержащего 0,2 моль/л серной кислоты, и полученный раствор обесцвечивался с помощью раствора гидроксиметилхлорида. Дальнейшие операции идентичны описанным в [2—3]. Кислотность равновесных растворов изменялась в пределах $3 \leq pH \leq 6$.

Для выяснения необходимого времени контакта между фазами была поставлена предварительная серия опытов, результаты

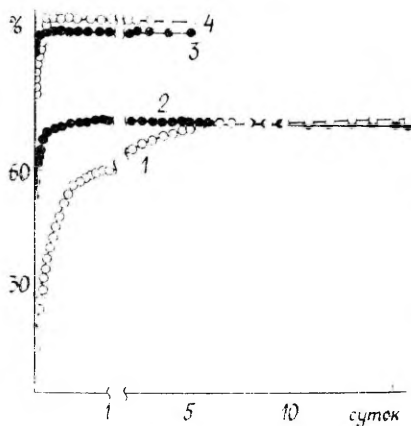


Рис. 1. Зависимость процента десорбции ионов железа(III) (O) и меди(II) (●) от времени контакта фаз с ионитом в системе типа лиганд — H_2O ($P_M = n \cdot 10^{-1}$). 1 и 2 — Na_2H_2Y ($P_H = 9,5$); 3 и 4 — Na_2Ox ($P_H = 29,7$).

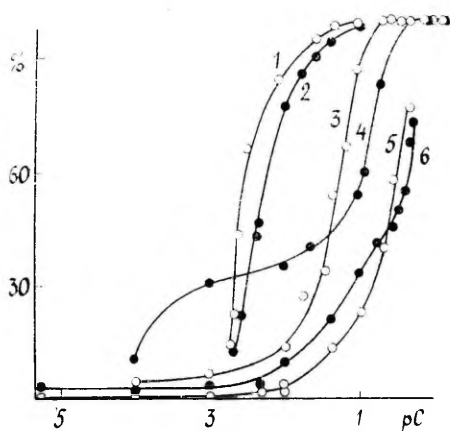


Рис. 2. Зависимость процента десорбции ионов железа(III) (O) и меди(II) (●) от рС тартрата (кривые 3—6) и оксалата натрия (кривые 1 и 2) в регенерирующей системе типа лиганд — H_2O . 1 — 2: $P_H = 27,1$ — $29,7$; $P_M = n \cdot 10^{-1}$. 3 — 4: $P_H = 3,8$; $P_M = n \cdot 10^{-2}$. 5 — 6: $P_H = 9,5$ — $11,4$; $P_M = n \cdot 10^{-2}$.

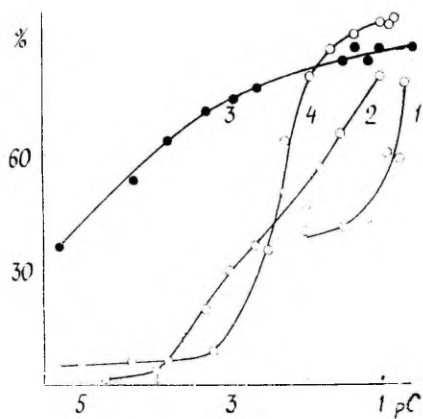


Рис. 3. Зависимость процента десорбции ионов железа(III) (○) и меди(II) (●) от pC комплексона III в регенерирующей системе типа лиганд — H_2O . 1 и 3: $P_H=9,5-11,4$; $P_M=p \cdot 10^{-2}$ 2: $P_H=3,8$; $P_M=p \cdot 10^{-2}$ 4: $P_H=9,5-11,4$; $P_M=p \cdot 10^{-1}$.

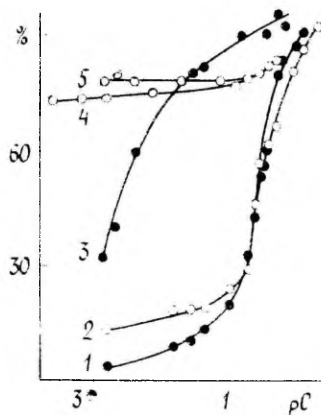


Рис. 4. Зависимость процента десорбции ионов железа(III) (○) и меди(II) (●) от pC хлорида натрия в регенерирующей системе типа лиганд — $NaCl - H_2O$. 1 и 2: $1 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2T$; $P_H=9,5$; $P_M=p \cdot 10^{-2}$ 3 и 5: $1 \cdot 10^{-4} M Na_2H_2Y$; $P_H=9,5$; $P_M=p \cdot 10^{-2}$ 4: $8,2 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2T$; $P_H=p \cdot 10^{-2}$.

которых изображены на рис. 1. Эти результаты приводят к выводу, что для практического достижения равновесия можно считать вполне достаточным время контакта до семи суток. В случае меди(II) или образования более прочных комплексов железа(III) (рис. 1, кривая 4) [4] достаточно менее одних суток.

Экспериментальные данные десорбции представлены на рис. 2—4. Можно сказать, что общие закономерности десорбции, найденные с применением тартратных и комплексонных растворов и образцов с $P_H \leq 4$ [5—6], остаются в силе, если исходная концентрация реагента больше $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $P_H \leq 10$. Эффективность действия рассмотренных регенерирующих систем типа лиганд — H_2O при учете как величин процентов десорбции, так и предельных молярных концентраций реагентов вообще (при $P_H = \text{const}$) определяется последовательностью: $Na_2H_2Y \geq Na_2Ox \geq Na_2H_2T$. Различия в поведении изученных регенерантов выявляются особенно резко при $pC > 1$, где $pC = -\lg C$. С ростом P_H и pC влияние комплексобразующих реагентов ослабляется (рис. 2, кривые 3—6, рис. 3, кривые 1 и 2). Характер изменения при этом зависит от лиганда и десорбируемого иона. Наименее чувствительные к присутствию протонов оксалатные системы (рис. 2, кривые 1 и 5, 2 и 6).

Выявляющиеся пересечения кривых десорбции (рис. 2, кривые 3 и 4, 5 и 6) служат подтверждением качественных изменений в десорбируемости ионов. В системах $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ [1], где расчетным путем было доказано отсутствие эффекта комплексообразования при таких же значениях P_H [7], наблюдалась обратная картина. С точки зрения очистки ионита представляет определенный интерес возможность облегчения десорбции ионов железа(III) по сравнению с ионами меди(II) (рис. 2) с применением растворов, содержащих лиганд.

Если в основу сравнения взять данные, полученные применением систем $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ [1], можно обнаружить положительное значение присутствия лигандов. Кривые десорбции последней системы при таких условиях протекали по оси pC .

Изображенные на рис. 4 результаты получены применением систем типа лиганд — $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. На основе результатов отчетливо видна целесообразность применения при регенерации систем лиганд — $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, позволяющих резко повысить эффективность действия комплексообразующих агентов (рис. 4, кривые 1—3). Это позволяет пользоваться весьма разбавленными растворами без ущерба для глубины регенерации. Например, для ионитов с $\text{P}_\text{H} \leq 10$ можно рекомендовать применение следующих систем: $1 \cdot 10^{-2} \text{ M Na}_2\text{H}_2\text{T} - 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ M NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, кривые 1—2), $1 \cdot 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{H}_2\text{Y} - 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, кривая 3). Доля водородной формы ионита имеет большое значение, особенно при низких концентрациях источников лиганд. Так, например, аналогично кривой 4 (рис. 4) зависимость для меди(II) изображается прямой, параллельной оси pC на уровне 60%. Аналогичные параллельные прямые получены также в случае десорбции ионов железа(III) (на уровне 55%) и меди(II) (на уровне 19%) в $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ растворе оксалата натрия при $\text{P}_\text{H} = 27,1$ в интервале pC от 2,7 до $-0,4$. Эти данные, не изображенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что изменение содержания хлорида натрия в регенерирующем растворе не всегда влияет на глубину десорбции. При относительно высоких значениях P_H повышение концентрации хлорида натрия в регенерирующем растворе может привести к уменьшению количества десорбированных ионов по сравнению с системой типа лиганд — H_2O (рис. 2—4).

Такое обстоятельство можно объяснить при помощи несложных расчетов [8], проводимых на основе экспериментальных и справочных данных [9]. Можно доказать, что в зависимости от типа исходных регенерирующих растворов, соотношения концентраций электролитов в смеси и величины P_H могут образоваться качественно различные равновесные системы. Если применение регенерирующих систем типа лиганд — H_2O может привести к доминированию координационно насыщенных протонированных комплексов лиганда, т. е. образуется равновесная система типа

H_2L-H_2O , то включение хлорида натрия в состав такой системы может дать систему $H_2L-H^+-H_2O$. Повышение содержания ионов водорода в водной фазе всегда неблагоприятно влияет на равновесие комплексообразования. В последнем случае это означает уже прекращение комплексообразования вообще.

Полученные экспериментальные данные принципиально не противоречат литературным данным, касающимся относительной устойчивости комплексов и зависимости их от кислотности равновесного раствора. Значительно бóльшую чувствительность десорбируемости меди(II) к изменениям кислотности равновесного раствора (рис. 2, кривые 4 и 6, 3 и 5, а также системы лиганд — $-NaCl-H_2O$) в изученном нами интервале рН можно также отнести на счет меньшей устойчивости их [4, 9—13].

Для оценки влияния явления комплексообразования на результаты десорбции ионов составлены для системы $Na_2H_2T-H_2O$ зависимости $\lg \frac{S_M}{C_M} - p[H_2T]$, где S_M и C_M обозначают равновесные концентрации ионов тяжелых металлов соответственно в фазе ионита (*мг-экв/г*) и раствора (*мг-экв/см³*), $p[H_2T] = -\lg[H_2T]$ и $[H_2T]$ — равновесную концентрацию свободных ионов H_2T^{2-} в растворе. Величины $p[H_2T]$ рассчитаны с учетом рН раствора и констант ионизации комплексообразующего реагента, исходя из его аналитической концентрации. Как можно видеть из рис. 5, характеристика десорбции $\lg \frac{S_M}{C_M}$ от $p[H_2T]$ изображается ломаной линией. Такая зависимость получается только в случае.

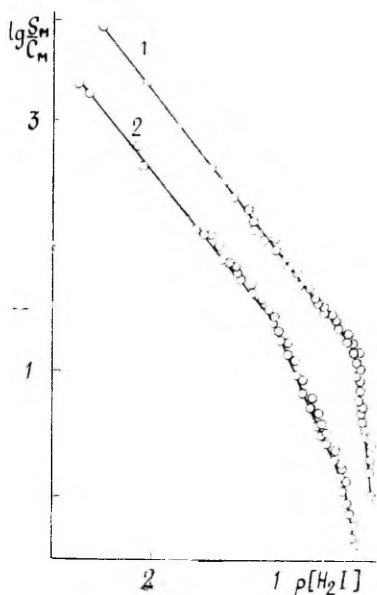


Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{S_M}{C_M}$, $p[H_2T]$ для системы $Na_2H_2T-H_2O$. 1 — железо(III), 2 — медь(II).

если в равновесных условиях достигается значение $P_H=0$, т. е. попутно с установлением равновесия происходит полная нейтрализация ионита и в равновесном растворе не доминируют протонированные комплексы типа H_4T и H_3T^- . При образовании изображенных зависимостей не играют роли значения P_H и P_M . В случае недостаточной буферной емкости водной фазы экспериментальные точки не укладываются на изображенных линиях.

Результаты расчетов также показывают, что выполнение перечисленных здесь обстоятельств необходимо и с применением других комплексобразующих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахеметс Х., Шемякин Ф., Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **219**, 131 (1968).
2. Claassen A., Bastings L., Z. analyt. Chem., **153**, 30 (1956).
3. Fortune W., Mellon M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 60 (1938).
4. Гордненко В., Михайлюк Р., Сидоренко В., Ж. общ. химии, **41**, 507 (1971).
5. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **219**, 142 (1968).
6. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Изв. АН ЭССР. Химия-геология, **18**, 9 (1969).
7. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **289**, 91 (1971).
8. Лайтнен Г. Химический анализ. Изд-во «Химия», М., 1966.
9. Sillen G., Martell A., Stability Constants of Metal Ion Complexes. Special Publication Nr. 17. London, 1964.
10. Бабко А., Дубовенко Л., Ж. общ. химии, **26**, 660, 996 (1956).
11. Сальников Ю., Диссертация. Казань, 1971.
12. Bobtelsky M., Jordan J., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1824 (1945).
13. Пятинский И., Горбатая А., Укр. хим. ж., **21**, 182 (1955).

Поступила: 20/IX 1971.

KU-2-(Na, H) PUHASTATAVUSEST KOMPLEKSI-MOODUSTAMISE TINGIMUSTES

H. Vahemets, L. Leis, M. Rikand, L. Suif, F. Semjakin

Resümee

Uuriti osaliselt vesinikvormis oleva KU-2-Na puhastamise võimalusi raud(III) ja vask(II) mikrokogustest ja tulemusi mõjustavaid faktoreid kompleksoon III, naatriumtartraati ja -oksalaati sisaldavate lahuste kasutamisel.

PURIFICATION OF KU-2-(Na, H) IN THE CONDITIONS OF COMPLEX FORMATION

H. Vahemets, L. Leis, M. Rikand, L. Suit, F. Shemyakin

S u m m a r y

The possibility of relatively deep purification of a strong acid cation exchanger KU-2-Na from the ions of heavy metals by use of some complex forming reagents as trilon B, sodium tartrate and oxalate has been studied.

К АНАЛИЗУ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ОБРАТИМО-ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

А. Туулметс

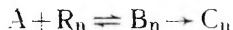
Лаборатория химической кинетики и катализа

Рассмотрены некоторые аспекты формальной кинетики реакций типов (1) и (2), проводимых в псевдомономолекулярных условиях. Если относительный состав реагента в избытке не зависит от ее концентрации, зависимость константы скорости первого порядка от последней всегда стремится к линейной. Если система параллельных обратимо-последовательных реакций включает много значимых путей реакции, условие стационарности реакции выполняется тем раньше и тем лучше, чем быстрее устанавливаются равновесия в системе.

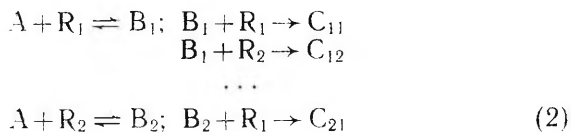
Среди параллельных обратимо-последовательных процессов по важности и распространенности выделяются реакции типа



...

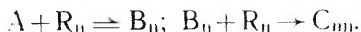


или



...

...



Как пример типа (1) можно привести реакции кислотного катализа, а по типу (2) протекают, по-видимому, реакции карбоновых соединений с реактивом Гриньяра [1].

Кинетика реакций типов (1) и (2) весьма сложна, причем соответствующие системы дифференциальных уравнений не интегрируются в конечном виде, поэтому обычно стараются исследовать такого рода реакции в псевдомономолекулярных условиях, т. е. при условии, что все $[R] \gg [A]$. Тогда схемы (1) и (2) принимают вид



где n — количество параллельных путей реакции.

Интегрирование системы дифференциальных уравнений, описывающей кинетическую систему (3), при краевых условиях $[A]=[A]_0$ и все $[B_i]=[C_i]=0$, если $t=0$, дает для концентрации k -того продукта

$$x_k = [A]_0 (a_{k0} + \sum_{j=1}^m a_{kj} e^{-\lambda_j t}), \quad (4)$$

где $m=n+1$ и λ — корни алгебраического уравнения

$$\sum_{q=0}^m b_q \lambda^q = 0,$$

а постоянные a и b являются функциями от констант скоростей.

Решения (4) системы (3) при $n \geq 2$ для определения индивидуальных констант скоростей не пригодны (см., напр. [2]), поэтому для исследования кинетики реакции обычно стараются найти стационарную область реакции и изучить далее зависимость найденных констант скоростей первого порядка от концентраций реагентов в избытке.

Согласно методу стационарных концентраций можно принять

$$\frac{d[B_i]}{dt} = k_{1i}[A] - (k_{2i} + k_{3i})[B_i] = 0,$$

после чего, следуя усовершенствованному методу стационарных концентраций Макданиеля [3], имеем

$$\frac{d[B_i]}{dt} = \frac{k_{1i}}{k_{2i} + k_{3i}} \frac{d[A]}{dt}. \quad (5)$$

Из материального баланса реакции $\sum x_k = [A]_0$ следует, что

$$\sum \frac{dx_k}{dt} = 0. \quad (6)$$

Учитывая, что

$$\frac{d[C_1]}{dt} = k_{31}[B_1],$$

из (5) и (6) получим дифференциальное уравнение первого порядка для исходного продукта

$$\left(1 + \sum_i^n \frac{k_{1i}}{k_{2i} + k_{3i}}\right) \frac{d[A]}{dt} + \sum_i^n \frac{k_{1i}k_{3i}}{k_{2i} + k_{3i}} [A] = 0.$$

откуда находим наблюдаемую константу скорости первого порядка

$$k_{\text{obs}} = \frac{\sum_i^n \frac{k_{1i}k_{3i}}{k_{2i} + k_{3i}}}{1 + \sum_i^n \frac{k_{1i}}{k_{2i} + k_{3i}}}. \quad (7)$$

Решение проблемы относительно любого другого продукта приводит к такому же выражению наблюдаемой константы скорости.

Наложением ограничений на константы скоростей можно выделить некоторые граничные случаи из ур. (7).

$$\begin{aligned} \text{a) все } k_{3i} \gg k_{2i}, \quad k_{\text{obs}} &= \frac{\sum_i k_{1i}}{1 + \sum_i \frac{k_{1i}}{k_{3i}}}, \\ \text{b) все } k_{1i} \ll (k_{2i} + k_{3i}), \quad k_{\text{obs}} &= \sum_i \frac{K_i k_{3i}}{1 + \frac{k_{3i}}{k_{2i}}}, \end{aligned}$$

$$\text{где } K_i = \frac{k_{1i}}{k_{2i}}.$$

$$\text{c) все } k_{2i} \gg k_{3i}, \quad k_{\text{obs}} = \frac{\sum_i K_i k_{3i}}{1 + \sum_i K_i}.$$

Если $[R] = \sum_i^n [R_i]$ и относительный состав исходной реакционной смеси не зависит от ее общей концентрации, т. е. $[R_i] = c_i[R]$, то

$$k_{1i} = k_{1i}^0 c_i [R]$$

и в общем случае

$$k_{31} = \sum_{i=1}^n k_{31}^0 c_i [R].$$

Тогда (7) принимает вид

$$k_{\text{obs}} = \frac{\sum_{i=1}^{n+1} \alpha_i [R]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [R]^i}$$

и частные случаи соответственно

$$\text{a) } k_{\text{obs}} = \sum_{i=1}^n \alpha'_i [R]$$

$$\text{b, c) } k_{\text{obs}} = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha''_i [R]^2}{1 + \sum_{i=1}^n \beta''_i [R]}$$

Следовательно, при данных условиях зависимость наблюдаемой константы скорости от суммарной концентрации реагентов в избытке всегда стремится к линейной зависимости от последней, т. е.

$$\lim_{[R] \rightarrow \infty} k_{\text{obs}} = \gamma_1 + \gamma_2 [R].$$

Аналогично, если ни один k_{31} не зависит от $[R]$, то пределом является постоянная.

Легко увидеть, что предел достигается тем быстрее, чем ближе к одному из указанных граничных случаев система находится. Очевидно также, что наиболее благоприятным случаем для определения постоянных в выражении k_{obs} является такой, когда большинство $[R_i]$ нелинейно зависят от $[R]$.

С точки зрения практического применения уравнения (7) важно рассмотреть границы стационарной области реакции.

Наблюдаемая константа скорости первого порядка, в силу (4)

$$k_{\text{obs}} = - \frac{d \ln x_k}{dt} = \frac{\sum_{j=1}^n a_{kj} \lambda_j e^{-\lambda_j t}}{\sum_{j=1}^n a_{kj} e^{-\lambda_j t}}.$$

Пусть $\lambda_n < \lambda_{n-1} < \dots < \lambda_1$. Тогда

$$k_{\text{obs}} = \lambda_n + \frac{a_{n-1}}{a_n} (\lambda_{n-1} - \lambda_n) e^{(\lambda_n - \lambda_{n-1})t} + \\ + \frac{a_{n-2}}{a_{n-1}} (\lambda_{n-2} - \lambda_{n-1}) e^{(\lambda_{n-1} - \lambda_{n-2})t} + \dots$$

Этот ряд сходится тем быстрее, чем существеннее $\lambda_i < \lambda_{i-1}$, причем *

$$\lim_{t \rightarrow \infty} k_{\text{obs}} = \lambda_{\min}.$$

Уравнение (4) практически не может включать много членов с сильно различающимися значениями λ , так как ввиду того, что и абсолютные значения постоянных a_j при росте значений соответствующих λ_j уменьшаются (ср. [2]), члены с наибольшими значениями λ могут стать уже при малых значениях аргумента пренебрежимо малыми. С другой стороны, последнее обстоятельство возникает в том случае, если часть из предполагаемых путей реакции является или несущественной, или же путями с очень быстро устанавливающимися равновесиями **.

Уравнение (4) включает минимальное число экспонентов в случае, когда все равновесия устанавливаются очень быстро [2]. тогда

$$x_k = A_k + B_k e^{-\lambda_1 t}.$$

Это, в свою очередь, соответствует частному случаю (с) уравнения (7). Следует добавить, что для случая, включающего два экспонента ($n=1$) показано, что период индукции тем короче чем быстрее устанавливается равновесие [4].

Следовательно, если система параллельных обратимо-последовательных реакций включает много значимых путей реакции, условие стационарности реакции выполняется тем раньше и тем лучше, чем быстрее устанавливаются равновесия в системе. И наоборот, если при наличии ряда независимых путей реакции типа (3) наблюдается достаточно широкая стационарная область реакции, то равновесия в системе устанавливаются быстро.

* Если x_k является концентрацией некоторого конечного продукта реакции (ср. [2]. [4]).

$$k_{\text{obs}} = \frac{\sum_j^n a_{kj} \lambda_j^2 e^{-\lambda_j t}}{\sum_j^n a_{kj} \lambda_j e^{-\lambda_j t}},$$

что приводит, однако, к такому же результату.

** Исключение одного устанавливающегося во времени равновесия из системы (3) сокращает на единицу количество экспонентов в уравнении (4) (ср. [2]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Конпель Ю., Маргна Л., Туулмets А., Реакц. способн. орг. соед., **5**, 1041 (1968).
2. Туулмets А., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып., **235**, 114 (1969).
3. McDaniel D. H., Smoot, C. R., J. Phys. Chem., **60**, 966 (1956).
4. Туулмets А., Реакц. способн. орг. соед., **5**, 179 (1968).

Поступила: 28/XII 1971.

LISAKS PARALLEELSETE PÕRDUVATE KONSEKUTIIVREAKTSIOONIDE ANALÜÜSILE

A. Tuulmets

Resümee

Töös on analüüsitud teatavate pseudomonomolekulaarsetes tingimustes kulgevate reaktsioonide [tüüp (1) ja (2)] formaalse kineetika mõningaid aspekte. Kui liias oleva reagenti suhteline koostis ei sõltu tema kontsentratsioonist, läheneb esimest järku reaktsiooni kiirusekonstandi sõltuvus viimasest alati piiriliselt lineaarsele. Kui paralleelsete pöörduvate konsekutiivreaktsioonide süsteem hõlmab palju olulisi reaktsioone, täitub reaktsiooni statsionaarse kulgemise tingimus seda varem ning seda paremini, mida kiiremini püstituvad süsteemis tasakaalud.

A CONTRIBUTION TO THE ANALYSIS OF COMPETITIVE REVERSIBLE CONSECUTIVE REACTIONS

A. Tuulmets

Summary

Some aspects of the formal kinetics of the reactions (1) and (2) considered under pseudo-first-order conditions have been analysed. If the composition of the reagent taken in excess does not depend on its concentration the dependence of the first-order reaction rate constant on the latter always approaches a linear one. If a set of competitive reversible consecutive reactions includes many considerable pathways the steady-state requirements of the reaction are satisfied the instantaneously and completely the rapid are the equilibria.

О СИНТЕЗЕ 9-АЛКИЛФЛУОРЕНОВ

Э. Мыттус, Т. Илометс

Кафедра органической химии

Алкилированием флуорена в диметилсульфоксиде под действием диметилнатрия с хлористым бензолом образуется 9,9-дибензилфлуорен. 2-хлорпропан в аналогичных условиях образует 9,9-изопропилфлуорен. 9-трет-бутилфлуорен и 9-изопропилфлуорен получены также восстановлением соответствующих 9-гидрокси-9-алкилфлуоренов.

Для синтеза 9-замещенных флуоренов используют главным образом 3 метода: 1) восстановление 9-флуоренилиденов и 9-гидрокси-9-алкилфлуоренов [1—7]; 2) алкилирование флуорена спиртами [8—13] и 3) алкилирование флуорениллития или флуоренилнатрия алкилгалогенидами [14—37].

Первый метод известен давно (для обзора см. [4]), но все же отсутствует систематическое изучение этого способа. Наиболее часто используется каталитическое гидрирование [6, 7], хорошие выходы получены и с йодистым водородом [1—4].

Второй метод по сути является разновидностью первого, т. к. предполагается, что при высокой температуре, при которой протекает реакция, спирт окисляется до альдегида, который конденсируется флуореном с образованием соответствующего флуоренилидена, который, в свою очередь, восстанавливается спиртом до алкилфлуорена, а спирт окисляется до альдегида [10]. В случае алкилирования флуорена бензиловым спиртом возможность протекания реакций через вышеуказанные промежуточные продукты доказана экспериментально [38].

Третий метод является весьма эффективным для синтеза как 9-монозамещенных, так и 9,9-дизамещенных флуоренов. Так как флуорен является более слабой карбоксиклотой, чем замещенные флуорены с первичным алкилом в 9-положении [39], то при алкилировании флуорена в полярных растворителях (жидкий аммиак, диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметапол) в при-

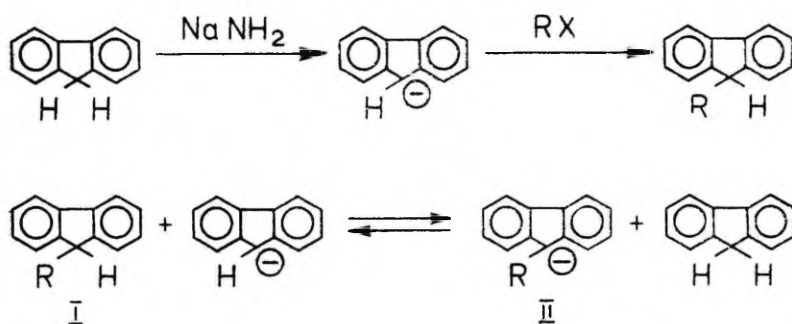
сутствии амида натрия первичными галогенидами образуются, главным образом, диалкилфлуорены; вообще не образуются моноалкилфлуорены [39], или их содержание в реакционной смеси невелико [25—28, 31, 32]. Применение амида лития повышает выход монозамещенных флуоренов [32].

Использование амидов лития и натрия в неполярных растворителях связано с трудностями, так как металлфлуоренилы образуются с малыми выходами. Эти затруднения были преодолены применением в качестве растворителя декагидронафталина, и действием алкилгалогенида получены монозамещенные флуорены с практически количественными выходами [17, 33, 34].

Алкилирование в неполярных растворителях в присутствии алкиллития или фениллития применялось очень широко для получения как монозамещенных флуоренов [14, 16, 22, 26], так и для введения второго заместителя в монозамещенные флуорены [20, 26, 27, 35].

Для алкилирования в полярных растворителях были применены только два вторичных галогенида: дифенилметилхлорид и 1-хлоро-1-фенилэтан [32] (растворителем был жидкий аммиак), и в обоих случаях был получен монозамещенный флуорен с выходом соответственно 94 и 85%.

Причиной образования только монозамещенного флуорена может быть стерический фактор [32]. В случае вторичных чисто алифатических галогенидов можно ожидать образования монозамещенных флуоренов по той причине, что флуорены с вторичным или третичным алкилом в 9-положении являются более слабыми карбокислотами, чем флуорен. Так, pK_a для флуорена равняется 22,10, для 9-изопропилфлуорена — 22,70 и для 9-трет-бутил-флуорена — 23, 41 [39]. Тем самым равновесие между I и II сдвинуто в сторону образования I:

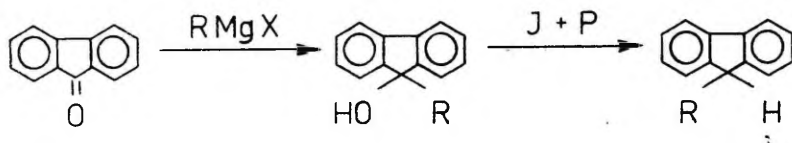


При проведенном нами алкилировании флуорена изопропилхлоридом в ДМСО в присутствии диметилнатрия были получены только 9-изопропил-флуорен и флуорен. Реакционная смесь была разделена хроматографированием в тонком слое на окиси

алюминия II степени активности, растворитель — смеси петролейного эфира с бензолом и гексана с дихлорэтаном. На основании УФ спектров отдельных фракций ни к одной из них нельзя было отнести структуру 9,9-диизопропилфлуорена.

В случае алкилирования флуорена хлористым бензилом в аналогичных условиях образовалась смесь 9,9-дибензилфлуорена и флуорена, что совпадает с результатами реакции в жидком аммиаке [32] и аналогично алкилированию флуорена йодистым метилом в ДМСО [37].

Нами синтезированы также 9-трет-бутилфлуорен и 9-изопропилфлуорен по схеме:



Восстановление 9-гидрокси-9-изопропилфлуорена йодом в присутствии фосфора в уксусной кислоте [1, 2] протекало с количественным выходом, в то время как выход 9-трет-бутилфлуорена составлял 4%.

Экспериментальная часть

1) Алкилирование флуорена в ДМСО.

9,9-дибензилфлуорен. 33 г (0,2 M) флуорена в 200 мл сухого бензола прибавляли по каплям к диметилнатрию, приготовленному из 12 г (0,3 M) амида натрия и 90 г ДМСО. Во время прибавления флуорена реакционную смесь держали при 60—65° С на водяной бане. С первых капель раствора флуорена реакционная смесь окрасилась в темно-красный цвет, под конец образовался оранжевый осадок. После прибавления флуорена нагревание продолжали еще 15—20 минут и в течение 15 минут добавляли по каплям 32 г (0,25 M) хлористого бензила. Полученный раствор дефлегмировали в течение двух часов и разлагали водой. Бензольный раствор отделяли, промывали водой, разбавленной соляной кислотой, 8% бикарбонатом натрия, водой, сушили сульфатом натрия и выпаривали до объема 100 г, затем добавляли 200 мл спирта. Выделившиеся при стоянии на холоде кристаллы (44 г) отсасывали, промывали холодным спиртом и высушили на воздухе. По данным УФ спектров и тонкослойной хроматографии на окиси алюминия полученное вещество состояло из флуорена и 9,9-дибензилфлуорена.

Повторной кристаллизацией из лигроина и смеси этилового спирта и изопропилового спирта (1 : 1) получили 19 г (0,05 M) 9,9-дибензилфлуорена, т. пл. 148° С (лит. 148° С [32]) $\lambda_{\text{макс}}$ 229 (10400), 266 (18800) и 302 (8000) нм (в спирте). Физические

константы полученного вещества совпадали с данными вещества, полученного алкилированием флуорена с бензилхлоридом в жидком аммиаке под действием амида натрия [32].

9-изопропилфлуорен. 9-изопропилфлуорен был получен аналогично предыдущему из 20 г (0,12 М) флуорена, 6 г (0,15 М) амида натрия, 70 г ДМСО и 15 г (0,15 М) изопропилхлорида.

После разложения реакционной смеси водой бензольный слой обработали как обычно и выпарили досуха. Полученный осадок (23 г) растворили при нагревании в лигроине. Из полученного раствора при температуре 25°С выделилось 3,5 г флуорена (т. пл. 114°С). После охлаждения раствора до —10°С выделившийся осадок перегоняли в вакууме. Фракцию, перегонявшуюся при 162—170°С при 15 мм рт. ст., перекристаллизовали из петролейного эфира и получили 16 г (0,08 М) 9-изопропилфлуорена (66% от теоретического), т. пл. 53—54°С (лит. 54—55°С [40]). $\lambda_{\text{макс.}}$ 221,5 (21 700), 229 (10 000), 266 (21 300), 291 (6800), 302 (9200) нм (в спирте).

2) Восстановление 9-гидрокси-9-алкилфлуоренов.

9-изопропилфлуорен. Смесь из 100 мл ледяной уксусной кислоты, 4 г красного фосфора и 1,25 г йода нагрели до кипения, добавили 1 мл воды и при температуре кипения смеси прибавили по каплям раствор 29 г (0,089 М) 9-гидрокси-9-изопропилфлуорена в 150 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение трех часов с обратным холодильником и фильтровали горячей. После разбавления фильтрата водой полученный 9-изопропилфлуорен после кристаллизации из петролейного эфира имел т. пл. 53,5—55°С (лит. 54—55°С [40]). УФ спектр совпал со спектром продукта, полученным в предыдущем опыте.

9-трет-бутилфлуорен. В результате восстановления в аналогичных к предыдущему условиях из 21 г (0,087 М) 9-гидрокси-9-трет-бутилфлуорена было получено 16 г жидкости, из которой на колонке с окисью алюминия удалось выделить 0,8 г (4% от теорет.) 9-трет-бутилфлуорена с т. пл. 101—102°С (лит. 101—102°С [1]). $\lambda_{\text{макс.}}$ 223 (изгиб, 16500), 231 (7600), 268,5 (16800), 294 (40000), 304 (6100) нм (в спирте).

3) 9-гидрокси-9-алкилфлуорены.

9-гидрокси-9-изопропилфлуорен был получен по стандартной методике [41].

К изопропилмагнийхлориду из 9,5 г магния и 31 г изопропилхлорида в 200 мл эфира прибавили 53 г флуоренона в 300 мл эфира. Реакцию провели при температуре кипения эфира. После прибавления флуоренона смесь кипятили еще 2,5 часа, после чего разлагали разбавленной серной кислотой и обрабатывали как обычно.

Полученный после отгонки эфира продукт перегоняли в

вакууме и собирали фракцию с т. кип. 170—180° С при 1 мм рт. ст. Полученная жидкость после прибавления лигроина образовала кристаллы с т. пл. 127—128,5° С (лит. 127° С [41]). $\lambda_{\text{макс.}}$ 222 (20800), 228 (22000), 236 (16900), 270 (11400), 297 (4300), 308 (3700) нм (в спирте), выход 22 г (31% от теорет.).

9-гидрокси-9-трет-бутилфлуорен был получен аналогично из 95 г (0,54 М) флуоренона. Из фракции с т. кип. 220—235° С при 12 мм рт. ст. выделились кристаллы с т. пл. 96° С (лит. 96° С), $\lambda_{\text{макс.}}$ 227 (21 000), 230 (21 000), 235 (16 700), 238,5 (15 200), 277 (12 100), 298 (4400) и 310 (3 200) нм (в спирте). Выход 24 г (17,5% от теорет.).

ЛИТЕРАТУРА

1. France H., Maitland P., Tucker S. H., J. Chem. Soc., 1739 (1937).
2. Maitland P., Tucker S. H., J. Chem. Soc., 2559 (1929).
3. McEwen W. K., J. Am. Chem. Soc. 58, 1124 (1936).
4. Ваншейд А., Молдавский Б., Ж. общей химии, 1, 304 (1931).
5. Wawzonek S., Dufek E., J. Am. Chem. Soc., 78, 3530 (1956).
6. Badger G. M., Cook J. W., Schwartz F., J. Chem. Soc., 117 (1952).
7. Streiwieser A., Hammons J. H., Ciuffarin E., Brauman J. L., J. Am. Chem. Soc., 89, 59 (1967).
8. Schoen K. L., Becker E. I., J. Am. Chem. Soc., 77, 6030 (1955).
9. Matthews D. N., Becker E. I., J. Org. Chem., 21, 1317 (1956).
10. Rubin I. D., Becker E. I., J. Org. Chem., 22, 1623 (1957).
11. Lorenz S. S., Hirsch S. S., Lorenz D. H., Becker E. I., J. Org. Chem., 23, 1329 (1957).
12. Fritz H. E., Peck D. W., Eccles M. A., Atkins K. E., J. Org. Chem., 30, 2540 (1965).
13. Murray J. V., Fritz H. E., USA 3192277, Chem. Abstr., 63, 9894 (1965).
14. Miller H. F., Bachman G. B., J. Am. Chem. Soc., 57, 766 (1935).
15. Eisleb O., Chem. Ber., 74, 1433 (1941).
16. Witting G., Chem. Ber. 84, 627 (1951).
17. Greenhow E. J., White E. N., McNeil D., J. Chem. Soc., 2848 (1951).
18. Greenhow E. J., McNeil D., White E. N., J. Chem. Soc., 986 (1952).
19. Eaborne C., Shaw R. A., J. Chem. Soc., 1420 (1955).
20. King J. A., Meltzer R. I., Doezi J., J. Am. Chem. Soc., 77, 2217 (1955).
21. Scherf G. W., Brown R. K., Can. J. Chem., 39, 799 (1961).
22. Campell N., Delahunt K. W., J. Chem. Soc., ser. C, 1810 (1966).
23. Edinger D., Day A. R., J. Chem. Soc. J. Org. Chem., 36, 240 (1971).
24. Rigoudy J., Thang K.-V., Compt. rend., 249, 1008 (1959).
25. Gautier J. A., Mioque M., Moskowitz H., J. Organomet. Chem., 1, 212, (1963).
26. Gautier J. A., Mioque M., Moskowitz H., Bull. Soc. Chim. France, 1965, 1735.
27. Gautier J. A., Mioque M., Moskowitz H., Bull. Soc. Chim. France, 1740 (1965).
28. Gautier J. A., Mioque M., Moskowitz H., Compt. rend., 260, 1988 (1965).
29. Greenhow E. J., McNeil D., J. Chem. Soc., 3204, (1956).
30. Lansburg P. T., Thedford R., J. Org. Chem., 27, 2383 (1962).
31. Makosza M., Bull. Acad. Pol. Sciences, ser. chim., 15, 165 (1967).
32. Murphy W. S., Hauser Ch. R., J. Org. Chem., 31, 85 (1966).
33. Scherf G. W. A., Brown R. K., Can. J. Chem., 38, 697 (1960).

34. Scherf G. W. A., Brown R. K., Can. J. Chem., **38**, 2450 (1960).
35. Cuvigny T., Normant H., Bull. Soc. Chim. France, 2009 (1964).
36. Cuvigny T., Normant H., Bull. Soc. Chim. France, 1872 (1965).
37. Раннева Н., Басманова Б. М., Цветков Е. Н., Шатенштейн А. Н., Кабачник М. И., Изв. АН СССР, 1969, стр. 182.
38. Sprinzak Y., J. Am. Chem. Soc., **78**, 466 (1956).
39. Bowden K., Cockerill A. F., Chem. Comm., 989 (1967).
40. Brown W. G., J. Am. Chem. Soc., **65**, 1082 (1943).
41. Arcus C. L., Lucken E. A., J. Chem. Soc., 1634 (1955).

Поступила: 07/IV 1972.

9-ALKÜÜLFLUOREENIDE SÜNTEESIST

E. Möttus, T. Ilomets

Resümee

Fluoreeni alküleerimisel bensüükloriidiga dimetüülsulfoksiidis dimsüül-naatriumi juuresolekul moodustub ainult 9,9-dibensüülfluoreen. Analoogilistes tingimustes reaktsioonil isopropüükloriidiga tekib 66% saagisega 9-isopropüülfluoreen, s. o. monoalküleerimisprodukt.

Samuti saadi 9-isopropüülfluoreen ja 9-tert. butüülfluoreen 9-hüdroksü-alküülfluoreenide taandamisel joodiga fosfori manulusel.

ON SYNTHESIS OF 9-ALKYLFLUORENES

E. Möttus, T. Ilomets

Summary

Alkylation of fluorene with benzyl chloride and iso-propyl chloride in the medium containing dimethylnatrium and dimethylsulphoxide has been studied.

The alkylation with benzyl chloride yielded dialkylated compound, 9,9-dibenzylfluorene. Under the same conditions iso-propyl chloride formed only the monoalkylation product, 9-iso-propylfluorene.

Iso-propylfluorene and 9-tert. butylfluorene were synthesized by reduction of the corresponding 9-hydroxy-9-alkylfluorenes in the presence of iodine and phosphorous.

All the compounds synthesized were characterized by the UV spectra.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПЕЛОИДНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ГУМИНОКИСЛОТНОГО ХАРАКТЕРА. I

Т. Илометс, С. Сальм *

Кафедра органической химии

Методом гельфильтрации исследовались препараты гуминовых кислот эстонских морских лечебных грязей (Хаапсалу и Кингиссепе Суурлахт).

Препараты гуминовых кислот предварительно подвергались экстракции различными растворителями как этанол, бензол, диоксан и фенол.

Комбинируя экстракцию фенолом с гельфильтрацией, удалось разделить некоторые образцы гуминовых кислот на 5 подфракций.

Целью настоящей работы является исследование фракционного состава гуминовых кислот (ГК) эстонских морских лечебных грязей (Кингиссепе Суурлахт, Хаапсалу) при помощи избирательной экстракции и гельфильтрации.

В литературе имеются данные о фракционировании ГК почвы [1—3, 4], вод [5] и торфа [6]. Относительно мало известно о фракционном составе и структуре ГК пеллоидов и сапропелей; единственное обширное исследование в этой области принадлежит японскому ученому Р. Ишиватари [7].

Исследования сапропелей, в том числе и эстонских, ограничивались до сих пор, главным образом, исследованиями терапевтического значения [8—16].

Можно подтвердить, что исследования органической части пеллоидов и сапропелей находятся пока в начальной стадии, но такие исследования относительно эстонских пеллоидов практически отсутствуют.

* Институт экспериментальной биологии АН Эстонской ССР, Таллин.

Молекулярный вес ГК по данным авторов варьируется в широких пределах, что может быть обусловлено как различием объектов исследования, так и различием методов обработки при выделении и очистки препаратов и различием методов определения. Понятие «фракция» у ГК пока не имеет определенного содержания, поэтому данные о молекулярном весе, полученные при помощи гельфильтрации, условные. Гели марок «Сефадекс» и «Молселект» калиброваны по линейным молекулам белков, но гуминовым кислотам приписывается дискообразная или сферическая молекула [5]. Важную роль играет также адсорбция ГК на геле, что обусловлено функциональными группами, и поэтому полученные при помощи гельхроматографии фракции не описывают точно предела молекулярного веса [17].

Хотя ГК лечебных грязей мало изучены с химической стороны и гель-хроматографию их не проводили до сих пор, приведем для сравнения некоторые данные по почвам и другим объектам. Наибольшее число фракций получили Бейли и др. на сефадексе марки G-25. ГК почвы делились на 4 фракции, а одна из них повторной обработкой на G-75 дала еще две фракции [1]. Большинство авторов обнаружили 2—3 фракции [2, 3, 4, 6, 18, 19]. Характеристика отдельных фракций ГК заключается пока только в указании их цвета, элементарного состава, предполагаемого молекулярного веса и спектров поглощения ультрафиолетового и инфракрасного излучения.

ГК экстрагировались при помощи 0,1 N NaOH из Хаапсалу-ской лечебной грязи после декальцинирования 5%-ным HCl. Щелочь прибавлялась в соотношении 1 : 1 и после 21 часа стояния в закрытой полиэтиленовой банке смесь центрифугировалась при 3000 об/мин. Повторив эту процедуру трижды, ГК осаждали подкислением раствора при помощи 2 N HCl до pH=1,0. Осадок растворялся вновь в 0,1 N NaOH и переосаждался прибавлением 2 N HF [20]. После стояния в течение 1,5 часа смесь была центрифугирована и промыта несколько раз дистиллированной водой. Часть осадка снова растворялась в 0,1 N NaOH, а после обработки 0,2 N EDTA диализировалась относительно дистиллированной воды в течение 4 суток.

Диализированный раствор экстрагировался 75%-ным водным раствором фенола по методу Симонара и др. [20] (I вариант).

Остальная часть осадка ГК обрабатывалась по частям:

- а) этанолом, затем бензолом и снова этанолом (II вариант)
- в) этанолом, затем диоксаном (III вариант).

Приготовленные таким образом препараты ГК подвергались гельфильтрации.

Вторая серия опытов проводилась ГК-ми, полученными из недекальцинированных пелоидов (Кингиссепа Суурлахт и Хаапсалу). Первичный щелочный раствор ГК центрифугировался 20 мин при 20—23 000 об/мин. Затем раствор ГК экстрагировали

фенолом по методу Симонара и др. [20]. Полученные фракции подвергли гельфилтрации.

При проведении гельфилтрации применялись разные марки геля: молселект G-15, G-25 (мелко- и крупнозернистый), сефадекс G-75, G-100, G-200. Размеры колонки 37×1 см. Пробы, растворенные в 0,1 N NaOH, вводились дистиллированной водой со скоростью 0,3—0,5 мл/мин. На автоматическом коллекторе собирались фракции по 1 мл. Так как элюирование раствором NH_4Cl и щелочью не давало лучших результатов, было решено использовать дистиллированную воду.

Кривые элюации были построены по оптической плотности фракции при длине волн 220 и 260 нм по СФ-4. Обе кривые совпали по форме.

Полученные данные о гельфилтрации приведены на рисунке.

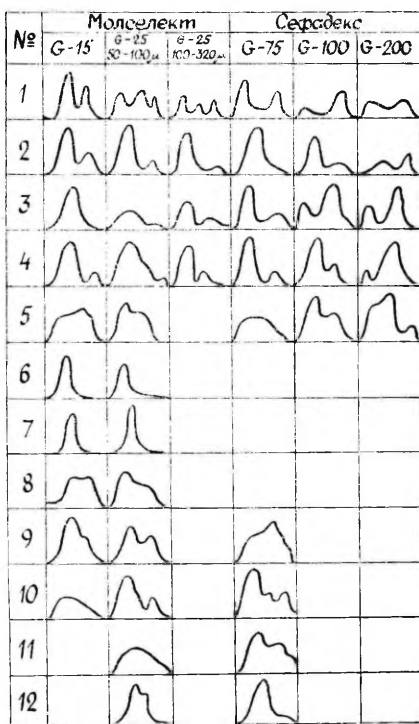


Рис. Разделяемые фракции гуминовых кислот Хаапсалуской лечебной грязи (ГКХ) и Кингисеппской лечебной грязи (ГКК) при помощи гельфилтрации.

1 — водорастворимая фракция ГКХ, обработанная фенолом; 2 — ГКХ, обработанные этанолом, бензолом и снова этанолом; 3 — ГКХ, обработанные этанолом, диоксаном и снова этанолом; 4 — ГКХ, обработанные диоксаном и этанолом; 5 — водорастворимая фракция ГКХ, обработанная фенолом и дополнительно центрифугированная; 6 — водорастворимая фракция ГКХ, диализованная в дистиллированную воду; 7 — ГКХ, растворимые в феноле; 8 — ГКХ, коагулируемые на поверхности раздела вода-фенол; 9 — сырой препарат ГКК; 10, 11 — водорастворимые ГКК, обработанные фенолом; 12 — растворимые в феноле ГКК. Проба ГК 3—10 мг; колонка 370×10 мм; скорость элюации 0,10—0,12 мл/мин; температура 20°С.

Образцы гуминовых кислот, обработанные органическими растворителями (этанол, бензол, диоксан), оказываются трудно-растворимыми в щелочи. Фенол разделяет ГК на три фракции: водорастворимая, в феноле растворимая, коагулированная на поверхности раздела. Две первые легко растворимы, а третья

очень трудно растворима. Влияние процедуры обработки на характер препарата ГК проявляется в результатах гельфилтрации.

Начальный раствор ГК Хаапсалуской грязи (не обработанный органическими растворителями) коллоидного характера и адсорбируется на геле. В то же время начальный раствор ГК Кингиссепской грязи (вариант 9) проходит колонку без адсорбции. Это указывает на несколько иной характер последних препаратов, причиной которого могут служить 1) генетические особенности и 2) дополнительная обработка для выделения минеральных примесей (центрифугирование при 23 000 об/мин).

Обработка растворителями изменяет структурный комплекс ГК, устраняя необратимую адсорбцию на геле. Комбинируя обработку фенолом и гельфилтрацию, препарат ГК можно разделить на 5 фракций: обработанные фенолом воднорастворимые ГК разделились на молселекте G-25 (мелкозернистый) на 3 фракции. Применяя G-15 остальные две фракции (фенолорастворимая и коагулирующая) не разделились дальше на сефадексе. Водорастворимая фракция, по-видимому, содержит разрушающиеся фенолом низкомолекулярные компоненты, которые теряются во время диализа в дистиллированную воду. Диализированные препараты представляют в какой-то степени гомогенные фракции, но варианты 8—12 по фракционному составу оказываются двухкомпонентными. Варианты 2—4 по фракционному составу похожи: их удалось разделить на две фракции, и количественно преобладают в варианте 2 и варианте 4 высокомолекулярные компоненты, а в варианте 3, наоборот, низкомолекулярные.

В заключение можно сказать, что:

- 1) ГК Хаапсалуской и Кингиссепской лечебных грязей удалось разделить максимально на 5 фракций, комбинируя обработку фенолом и гельфилтрацию.
- 2) Обработка фенолом увеличивает число фракций, вероятно, изменяя первоначальный гуминокислотный комплекс.
- 3) Дополнительные центрифугирование и диализ изменяют фракционный состав гуминовых кислот, выделяя соответственно высоко- и низкомолекулярные фракции.
- 4) Органические растворители влияют по-разному на выходы высоко- и низкомолекулярных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bailly J. R., Margulis H., Plant a. Soil, 29, 343 (1968).
2. Posner A. M., Nature, 198, 1161 (1963).
3. Ferrari G., Dell'Agnola, G., Soil Sci., 96, 418 (1963).
4. Дубин В. Н., Фильков В. А., Почвоведение, 5, 85 (1968).
5. Gjessing E. T., Nature, 208, 1091 (1965).
6. Soukup M., Coll. Czech. Chem. Communic., 29, 3182 (1964).

7. Ishiwatari R., Organic Polymers in Recent Sediments. Chemical Nature and Fate in Geological Environment. Tokyo Metropolitan University, 1971.
8. Кеель Э. И., Труды по курортологии, 1, 19, 28, Таллин, 1963.
9. Keel E., ENSV TA Toimetised, biol. s., 6, 129 (1957).
10. Sibul I., Viira H., ENSV TA Toimetised, biol. s., 15, 445 (1966).
11. Sibul I., Viira H., ENSV TA Toimetised, biol. s., 15 (4), 599 (1966).
12. Norman H. K., ENSV TA Toimetised, biol. s., 15 (3), 435 (1966).
13. Jaaska V., ENSV TA Toimetised, biol. s., 16 (3), 297 (1967).
14. Дербенцева Н. А., Хованова А. М., Изв. АН ЭССР, 4, 123 (1955).
15. Бибер В. А., Боголюбова Н. С., ДАН СССР, 82, 939 (1952).
16. Bukvova M., Tichy V., Biol. Plant., 9, 401 (1967).
17. Swift R. S., Posner A. M., J. Soil Sci., 22, 237 (1971).
18. Lindqvist I., Acta chem. Scand., 21, 2564 (1967).
19. Kumada K., Hurst H. M., Nature 214, 631 (1967).
20. Simonart P., Batistic L., Mayaudon J., Planta. Soil, 27, 153 (1967).

Поступила: 18/V 1972.

HUMIINHAPPELISE ISELOOMUGA PELOIDSETE KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE UURIMINE. I

T. Ilomets, S. Salm

Resümee

Geelfiltratsiooni abil uuriti Haapsalu ja Kingissepa Suurlahe ravimudade humiinhappeliste komponentide fraktsioonideks eraldamise võimalusi.

Toorhumiinhapet töödeldi eelnevalt mitmesuguste orgaaniliste solventidega nagu etanool, benseen, dioksaan ja fenool. Kombineerides fenooliga töötlemist sellele järgneva geelfiltratsiooniga. õnnestus nii Haapsalu kui ka Kingissepa Suurlahe ravimudadest isoleeritud humiinhappelist fraktsiooni jagada viieks alafraktsiooniks.

Selgub, et humiinhapete geelfiltratsioon Molselect ja Sephadex tüüpi geelidel on komplitseeritud loomusega, kus suurt osa määngivad ilmselt sorptsiooniprotsessid.

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF PELOIDIC HUMIC ACIDS. I

T. Ilomets, S. Salm

Summary

Humic acid fractions of the Estonian curative sea muds (Kingissepa Suurlaht, Haapsalu) have been studied by means of gel-chromatography.

The crude humic acid fractions were treated with various solvents as ethanol, benzene, dioxan and phenol.

Combining the phenolic extraction procedure with gel-chromatography, the humic acids of Kingissepa Suurlaht and Haapsalu curative sea muds have been separated into five subfractions.

It was established that gel-chromatography of humic acids on the Sephadex and Molselect type gels had a complex nature and some sorbtion processes really would take part in it.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПЕЛОИДНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ГУМИНОКИСЛОТНОГО ХАРАКТЕРА. II

Т. Илометс, С. Сальм *

Кафедра органической химии

В настоящей работе исследовались углеводные и аминокислотные составляющие некоторых фракций гумино-кислотного характера (гуминовые кислоты, фульвокислоты, растворимые и нерастворимые в этаноле гуминовые кислоты) эстонской морской лечебной грязи (Кингиссепы Суурлахт и Хаапсалу).

Упомянутые соединения гидролизовали соляной и серной кислотами различных концентраций.

При помощи бумажной хроматографии и бумажного электрофореза идентифицировали ряд аминокислот и углеводов.

При исследовании структуры и составляющих гуминовых кислот (ГК) почвы многими авторами использован кислотный гидролиз минеральными кислотами, в результате чего обнаруживается ряд азотсодержащих соединений: аминокислоты и аминокислоты, на счет которых приходится соответственно 20—50 и 3—10% общего содержания азота (3,5—5%). Кроме того, в малых количествах обнаруживаются производные пурина, пиримидина, пиррола и индола; некоторые небелковые аминокислоты — орнитин, метилгистидин, 3,4-дигидроксиаланин и еще неидентифицированные нингидринположительные соединения. Вообще в гидролизатах ГК идентифицирована 21 аминокислота [1], среди которых количественно преобладает аспарагиновая и глутаминовая кислоты, глицин, серин, аланин, метионин, валин, лизин и лейцин [2].

В гидролизатах найдены также пентозы (арабиноза, ксилоза, рибоза), метилпентозы (рамноза, фукоза), гексозы (галактоза,

* Институт экспериментальной биологии АН Эстонской ССР, г. Таллин.

гликоза, манноза), сахароспирты (маннит, инозит), уроновые кислоты (галактуриновая и глюкуроновая кислоты) [3].

Являются ли вышеупомянутые соединения компонентами или звеньями основной структуры ГК — пока не известно. Этот вопрос возникает в связи с тем, что обработка минеральной кислотой не изменяет содержание углерода и концентрацию $-COOH$ группы в значительной мере, но повышает отношение C/N [4] и уменьшает молекулярный вес [5]. В то же время ГК обладают более высокой оптической плотностью после воздействия кислоты, что обусловлено освобождением хромофорных групп и сохранением полициклической структуры в преобладающей мере [6]. Некоторые авторы считают 12-часовой гидролиз с 6 N HCl достаточным для полного освобождения ГК от аминокислот и углеводов [7].

Испытания очистки и фракционирования ГК действительно подтверждают предположение, что углеводы и похожие соединения связаны главным образом нехимически.

Что касается азотсодержащих соединений, то здесь представления противоречивы. Предположение, что ГК соединения, содержание азота которых обусловлено только вторичной комбинацией с аминокислотами или протеинами через хинондные и фенольные группы [8, 9], может быть правильным только частично, так как среди продуктов разрушения основной структуры ГК находятся гетероциклические N -соединения, происхождение которых путем конденсации невероятно [1].

Каким образом все эти N -соединения связаны с основной структурой, пока еще не ясно. При действии 1,5 N HCl в раствор переходит более высокий процент азота по сравнению с 6 N кислотой, однако при действии последней концентрация аминокислот выше. Подобные результаты объясняются тем, что присутствуют и простые так называемые небелковые N -соединения, которые не проявляются как аминокислоты и растворяются относительно легко [10].

Соединения, гидролизующиеся до аминокислот, а также отдельные аминокислоты, как предполагают, связаны с основной структурой через пептидные связи. Это подтверждается в ряде исследований. Интересным доказательством является освобождение α -аминокислот под действием протеолитического фермента проназы на ГК. По сравнению с кислотным гидролизом, таким путем освобождается только 27—39% аминокислот [11]. На присутствие пептидов указывают и результаты гидролиза холодной концентрированной соляной кислотой [12]. Из ГК почвы при помощи бумажной хроматографии выделена так называемая фракция гумопротенна (при этом растворителем являлся аммиак-фенол). Обработкой фенолом выделен протеин, после гидролиза которого обнаружено 20 аминокислот [13].

В отношении ГК лечебных грязей подобные данные в литературе пока отсутствуют.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследовались гуминовые кислоты Кингиссепской и Хаапсалуской морских лечебных грязей. Объектами исследования были:

- 1) Гуминовые кислоты Кингиссепской лечебной грязи экстрагировались из центрифугированной, декальцинированной и освобожденной от битумов грязи 0,1 N NaOH. Кислоты коагулировались добавлением 5% HCl до pH=1. Аморфный осадок промывался при 80° С и измельчался в ступке. Методика описана Т. А. Сперанской [14].
- 2) Фульвокислотная фракция — кислотный фильтрат после осаждения ГК нейтрализовался NaOH, а затем выпаривался досуха на водяной бане.
- 3) Гуминокислотная фракция, растворимая в этаноле — при экстракции в течение шести часов на водяной бане.
- 4) Остаток гуминовой кислоты, нерастворимый в этаноле.
- 5) Гуминовые кислоты Хаапсалуской грязи выделялись несколько иным путем. При экстракции обработке органическими растворителями (этанол, бензол, ацетон, диоксан) поддавались сырые ГК, выделенные после переосаждения с помощью HF по методике Симонара и др. [13].

Перечисленные объекты поддавались кислотному гидролизу соляной и серной кислотами при нескольких концентрациях и разной длительности (см. таблицу). Пробы в 0,3—0,6 г гидролизались 10 мл соответствующей кислоты в запаянной ампуле заданное время на кипящей водяной бане. После окончания гидролиза остывшая смесь фильтровалась, а твердый остаток промывался дистиллированной водой. При ступенчатом гидролизе остаток гидролизовался новой порцией кислоты. При помощи гидролиза переходят в раствор в среднем до 47% составляющих гуминовой кислоты от исходного веса.

В случае низкой концентрации HCl, фильтраты просто выпарились до определенного объема, при концентрированных же растворах выпаривание проводилось повторно в вакууме. Сернокислые растворы нейтрализовались раствором Ba(OH)₂, осадок BaSO₄ отфильтровывался, а нейтральный раствор выпаривался. Таким образом была получена многокомпонентная смесь продуктов гидролиза.

Сперва гидролизат пропускался через катионит КУ-1 в H⁺-форме. Аминокислоты и аналогичные основные соединения адсорбируются на ионите, а кислотные и нейтральные соединения (углеводы и др.) остаются в растворе. Адсорбированные на

катионите компоненты элюировались 3 N HCl. Элюат концентрировался по вышеописанному методу. Углеводы как нейтральные компоненты отделялись от кислых анионитом АН-9 и ИРА-400 (в OH⁻-форме). Протекающий раствор углеводов выпаривался!

Продукты гидролиза, приготовленные вышеописанным способом, анализировались на качественное содержание аминокислот (нингидринположительные соединения) и углеводов (пара-аминофенолположительные соедин.), применяя хроматографию на бумаге и комбинированный метод.

- 1) При хроматографии на бумаге, для обеих групп соединений использовался один и тот же растворитель *n*-BuOH—CH₃COOH—H₂O (4:1:1). Нингидринположительные соединения хроматографировались трижды нисходящим способом, пара-аминофенолположительные соединения — трижды восходящим способом. Использовалась бумага № 2, марки «М», Ленинградской бумажной фабрики № 2 им. Володарского. Размеры бумаги были соответственно 24×60 и 24×38 см. При проявлении нингидрином (0,1 %-ный раствор в 96 %-ном этаноле) хроматограммы сушились при температуре 65° С 20 мин, при проявлении же пара-аминофенолом (1 г реактива в 60 мл 96 %-ном этаноле) — 5 мин при 105° С. Чтобы идентифицировать проявившиеся пятна, проводились параллельные хроматографирования смесью аминокислот или углеводов.
- 2) Комбинированный метод электрофореза с хроматографией на бумаге. Этим методом анализировались нингидринположительные соединения:
 - а) двумерным методом анализировалась в одном опыте только одна проба, которую сперва разделили высоковольтным вертикальным электрофорезом на аппарате ОЕ-202 в пиридин-уксуснокислом буфере с pH=5,2 на бумаге Ватман № 3, 40×60 см (напряжение 1500 в, сила тока 18—20 ма) в течение 60 мин. Электрофорезу следовала восходящая хроматография с продолжительностью 11 часов;
 - б) разделенные электрофорезом пятна элюировались 20 %-ным этанолом, концентрировались в вакууме и хроматографировались 20 часов восходящим способом.

Обсуждение результатов

Опыты гидролиза ГК при помощи 1 N и 3 N H₂SO₄ (таблица 1) показывают, что большинство нингидринположительных соединений экстрагируются уже при 3—6 часовом гидролизе. У пара-аминофенолположительных соединений полное экстрагирование происходит практически в течение первых часов гидролиза. В результате ступенчатого гидролиза экстрагируются

№	Длительность гидролиза (ч)	Аминокислоты											
		Цис	Лиз	Асп. к-та	Гис	Арг	Глу к-та	Сер	о-Про	Гли	Ала	Про	Тир
Гидролиз гуминовой кислоты (1N H ₂ SO ₄).													
1	3	+	+		+	+							
2	6	+	+		+	+				+			+
3	12	+				+		+	+	+			
4	18	+	+		+			+				+	
5	24		+	+	+	+	+	+		+	+		+
6	(3)+6*	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
7	(3+6)+7		+	+		+	+						
8	(3+6+7)+8			+			+					+	
Гидролиз гуминовой кислоты (3N H ₂ SO ₄).													
1	1	+			+	+				+	+	+	+
2	3	+	+		+	+					+	+	
3	6	+	+								+	+	
4	12	+	+		+						+		+
5	18	+	+								+		+
6	24		+	+	+	+	+	+	+	+	+		
7	(3)+7									+			
8	(3+7)+7	+	+		+	+	+				+		
Гидролиз гуминовой кислоты (0,3N HCl) [№ 1]; (1,5N HCl) [№ 2]; (конц. HCl)													
1	3	+	+	+	+	+	+						+
2	3	+	+	+	+	+	+			?		?	+?
3	4,5	+	+	+	+	+	+				+		+?
4	24	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	
Гидролиз (1N H ₂ SO ₄): растворимые в этаноле [№ 1], нерастворимые в этаноле													
1	6				+					+			
2	6		+		+								
3	без гидролиза	+				+	+						
4	6		+		+	+	+					+	

Примечания: * — в скобках отмечена длительность предыдущих этапов гидролиза;

Таблица 1

						Углеводы								
Мет	Вал	Фен	Лей, Илей	Неизв.	Неизв.	Сах	Гал	Гл	Фр	Ман	Ара	Ксил	Риб	Рам
+	+		+		+		+	+					+	
+	+				+						+	+	+	+
+	+			+	+	+	+	+	+			+	+	+
+	+			+	+	+	+	+	+			+	+	+
?	?		?			+	+	+	+			+	+	+
+	+			+	+		+	+	+			+	+	+
+														
+	+													
				+			+	+	+	+		+	+	+
				+			+	+	+	+		+	+	+
				+	+		+	+				+	+	+
+	+		+		+		+	+					+	
+	+		+			+		+	+				+	+
+	+					+							+	+
[№ 3] (6N HCl) [№ 4].														
				+			+	+	+		+		+	
?	?		?	+			+	+	+				+	
+	+													
+		+												
[№ 2] гуминовые кислоты и фульвокислотная фракция [№ 3 и 4].														
				+		+	+	+				+	+	+
+	+					+							+	+
+														

? — следы (очень слабое пятно);
 +? — идентифицировано с сомнением.

соответствующие продукты, главным образом, двухступенно: первая состоит в течение 10-часовой обработки. После 12-часового гидролиза начинается новое отделение продуктов гидролиза. Отсюда можно вывести, что имеет место отделение компонентов разных структурных слоев с поверхности ГК, соответственно прочности связи с основной структурой. Особенно ясно выражено ступенчатое разрушение при действии более сильной кислоты.

Среди идентифицированных соединений качественные отличия при разных концентрациях кислоты не наблюдается, но идентифицирование нингидринположительных соединений в гидролизатах с 3 N кислотой гораздо сложнее, так как число неизвестных компонентов относительно большое. Это указывает на присутствие пептидных групп или аминокислот. В то же время идентифицировать углеводы легче благодаря небольшому числу пятен на хроматограммах.

Идентифицировались 16 аминокислот и 9 углеводов, в том числе и один дисахарид.

Комбинированный метод определения аминокислот позволяет более точное идентифицирование компонентов, применив элюацию основных и нейтральных аминокислот с электрофореграмм и последующую хроматографию. Например, этот метод обнаруживает присутствие метионина, валина, лейцина, изолейцина и глицина в гидролизате с 1,5 N HCl, которые при хроматографии остались под смещением.

Гидролиз соляной кислотой более подходящий для исследования аминокислотного состава, так как отсутствует побочное окислительное действие. Для получения более точных данных нужно учитывать и реакцию Майяра и реакцию реверсии. Гидролиз ГК Хаапсалуской грязи с 6 N HCl освободил азотсодержащие соединения, среди которых идентифицировались глутаминовая и аспарагиновая кислоты, серин, треонин, глицин, α -аланин, лейцин, пролин, валин, β -фенил- α -аланин, лизин, гистидин, аргинин.

Сравнение гидролизатов в этаноле растворимой и нерастворимой ГК показывает, что этанолом экстрагируется более богатая пара-аминофенолположительными соединениями фракция, а нингидринположительными, наоборот, намного беднее.

Фульвокислотная фракция содержит перед гидролизом 4 нингидринположительных соединения. В течение гидролиза с 1 N H_2SO_4 освобождаются и пара-аминофенолположительные соединения, а число нингидринположительных заметно увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Soil Biochemistry, edited by Mc Laren, A. D. and Peterson, G. H., New York, Marcel Dekker, INC, 1967.
2. Зырин Н. Г., Овчинникова М. Ф., Орлов Д. С., *Агрохимия*, 4 105, (1964).

3. Malival G. L., Knangarot, A. S., J. Indian Soc. Soil Sci., 14 227 (1966).
4. Kosaka J., Honda C., Izeki A., Soil Sci. Plant Nutr., 7, 90 (1961).
5. Ishiwatari R., Organic Polimers in Recent Sediments. Chemical Nature and Fate in Geological Environments. A thesis for the degree of doctor of science, 1971.
6. Cheshire M. V., Cranwell P. A., Haworth R. D., Tetrahedron, 24 (14), 5155 (1968).
7. Stevenson F. J., Mendez J., 103, 383 (1967).
8. Burges A., Scientific Proc. Royal Dublin Soc., S. A. 1, 55 (1960).
9. Стадникова М. В., Лобанова М. Ф., в сб.: Среда и процессы нефтеобразования. Изд-во «Наука», М., 1964, 164—167.
10. Кононова М. М., Александрова И. В., Почвоведение. 5, 56. (1956).
11. Ladd J. N., Bristbane P. G., Austr. J. Soil Res., 5, 161 (1967).
12. Piper T. J., Posner A. M., Soil Sci., 106, 188 (1968).
13. Simonart P., Batistic L., Mayaudon J., Plant Soil, 27, 153 (1967).
14. Сперанская Т. А., Гидрохимические материалы АН СССР. 17, 82, М., 1950.

Поступила: 18/V 1972.

HUMIINHAPPELISE ISELOOMUGA PELOIDSETE KÖRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE UURIMINE. II

T. Ilomets, S. Salm

Resümee

Käesolevas töös uuriti Kingissepa Suurlahe ja Haapsalu ravidmude humiinhappelise loomuga fraktsioonide (humiinhapped, fulvohapped, etanoolis lahustuvad ja mittelahustuvad humiinhapped) aminohappelist ja süsivesikulist koostist.

Hüdrolüüs viidi läbi erinevate kontsentratsioonidega HCl ja H₂SO₄ abil. Paberkromatograafiliselt ning -elektroforeetiliselt identifitseeriti rida aminohappeid ja süsivesikuid.

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF PELOIDIC HUMIC ACIDS. II

T. Ilomets, S. Salm

Summary

Amino acid and carbohydrate content of humic acid fractions (humic acids, fulvic acids, ethanol-soluble and nonsoluble humic acids) of the Estonian curative sea muds (Kingissepa Suurlaht and Haapsalu) have been studied.

Hydrolytic decomposition of the substances was carried out with HCl and H₂SO₄ of various concentrations. The most important amino acid and carbohydrate constituents have been identified by means of paper chromatography and paper electrophoresis.

ИЗУЧЕНИЕ ЭСТЕРАЗНОЙ АКТИВНОСТИ ЯДА КОБРЫ ЭЛЕКТРОФОРЕЗОМ В КРАХМАЛЬНОМ ГЕЛЕ

Э. Сийгур, Т. Илометс

Кафедра органической химии

Яд кобры (*N. naja oxiana*) разделялся электрофорезом в крахмальном геле при $\text{pH}=8,0$ на 2—3 анодных и 9—11 катодных фракций. Эстеразная активность (в том числе и ацетилхолинэстеразная), локализованная гистохимически, наблюдалась в одной катодной и двух анодных фракциях.

Электрофорез в гелях является пока наилучшим аналитическим методом исследования сложных белковых систем. Крахмальный гель в качестве поддерживающей среды имеет ряд преимуществ перед другими носителями; одним из этих является возможность препаративного разделения небольших количеств белков.

Электрофорез в крахмальном геле широко применялся при исследовании змеяных ядов. Мастер и Pao [1, 2] разделили яды *Vipera russelii* (−4, +5 фр.), *Naja naja* (−4, +4), *Bungarus candidus* (−6, +3) и *Echis carinatus* (−1, +5). Определялась также ферментативная активность некоторых фракций. Электрофореграммы ядов *N. naja* и *B. candidus* весьма сходны: электрофоретические подвижности ФДЭ и 5-нуклеотидазы не различаются, но холинэстераза яда *B. candidus* остается на стартовой линии, в то время как холинэстераза яда *N. naja* движется к аноду ($\text{pH}=8,6$). Неелин [3] провел электрофорез ядов кобры (*Naja flava*) и гремучей змеи (*Crotalus adamanteus*) в крахмальном геле как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Значения pH буферных растворов варьировались в широких пределах (4,1—8,4). При pH ниже 6,0 в обоих ядах преобладали катодные фракции. В яде кобры анодные фракции появляются в слабощелочной среде. Двумерный электрофорез тех же ядов дал в случае кобры 11, в случае гремучей змеи даже 22 фракции.

Бертке [4] сравнивал яды 10 кроталидов и 2 элапидов. Яды последних отличались чрезвычайно малым числом фракций [6], в то время как в яде *Trimeresurus microsquamatus* обнаружено 17 белковых фракций. Яды кроталидов в применяемых условиях мигрировались преимущественно к аноду, а яды элапидов — к катоду.

Проводилось сравнительное исследование желтого и белого ядов змей *V. ammodytes* [5] и *V. russelii* [6]. Различия наблюдались в интенсивностях фракций, а также в содержании некоторых ферментов.

Мелдрум [7] разделил яд *Naja naja* на 8—9 анодных и 5 катодных фракций (рН=8,4) с целью определения токсичности полученных компонентов.

Делори и сотр. [8] использовали для электрофореза яда кобры разные носители, в том числе и крахмальный гель. При рН=7,0 яд был разделен на 5 катодных и одну анодную фракцию.

Во многих случаях электрофорез в крахмальном геле применялся для выявления гомогенности или гетерогенности фракций, полученных гелефильтрацией [9, 10, 11, 12, 13]. В некоторых из этих исследований изучена также холинэстеразная активность яда [11, 12, 13]. Юкельсон [12] получил из яда кобры 3 фракции на сефадексе, электрофорез которых показал их гетерогенность. Сорокин и др. [13] фракционировали яд кобры на сульфозтил-сефадексе. Холинэстеразная фракция оказалась электрофоретически гомогенной и мигрировала к катоду.

Целью настоящей работы поставили изучение поведения яда среднеазиатской кобры *Naja naja oxiana* при электрофорезе в крахмальном геле, уделяя особое внимание эстеразной активности полученных фракций.

Материал и методика:

Растворимый крахмал для приготовления геля получили гидролизом картофельного крахмала ацетоновым раствором концентрированной соляной кислоты [14].

Буферные растворы:

а) буфер геля — боратный (0,03М H_3BO_3 + 0,012М NaOH). рН=8,5;

б) электродный буфер — боратный, рН=8,0.

Гель 10% -ный.

Количество яда: 0,1 мг в виде 3—5%-ного раствора в буфере геля наносили на кусочек фильтровальной бумаги Whatman № 3 (5×8 мм).

Условия электрофореза: 250—300 в, 11 ма на гель (6×16 см), 7—10 часов; 11 °С (водопроводная вода).

После окончания электрофореза гели разрезали горизонтально на два слоя. Верхний слой (5 мм) окрашивался амидовым черным, в нижнем слое (3 мм) проводили гистохимическую локализацию эстераз.

Выявление белковых фракций:

проявляющий реагент амидовый черный в виде 0,1%-ного раствора в системе метиловый спирт — уксусная кислота—вода (5:1:5). Время проявления 15 минут. Удаление красителя при повторном промывании 7%-ным раствором уксусной кислоты.

Определение эстеразной активности:

применялась гистохимическая методика локализации эстераз непосредственно на поверхности геля. Использовались следующие методы:

- 1) азосочетание [15];
- 2) тиохалиновый метод;
- 3) индоксилацетатметод [16].

Локализация ацетилхолинэстеразы:

применялась гистохимическая реакция ацетилтиохалиниодидом и ингибирование АХЭ селективным ингибитором эзериином (10^{-5} М).

Для дополнительной проверки наличия АХЭ применялась элюация эстеразно активных фракций 1 мл буферного раствора при повторном замораживании и оттаивании геля. В полученной жидкости определялась активность АХЭ по методу Хестрина [17].

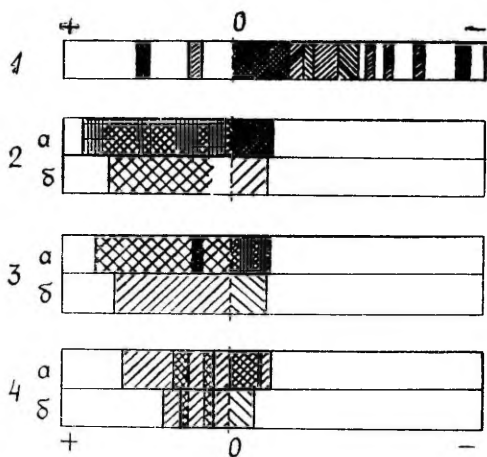
Результаты и обсуждение

Фракционированием яда получили 12—14 фракций, из них 2—3 анодных, 9—11 катодных (рис. 1). Эти результаты вполне совпадают с данными Неелина [3], Бертке [4], Михль [18] и др., получивших из ядов элапидов преимущественно катодные фракции.

Измерялись расстояния движения отдельных компонентов и рассчитывались их относительные и кажущиеся подвижности, но эти показатели не являются строгими характеристиками яда, так как они сильно зависят от условий опыта. Подвижностями, по-видимому, можно пользоваться лишь в случае сравнения ядов змей разных семейств.

Гистохимическая локализация эстераз, по нашим данным, при исследовании змеиных ядов применялась очень мало [19]. Используемые нами методы (азосочетание, тиохалиновый, индоксилметоды) дали аналогичные результаты (рис. 2а; 3а; 4а). Самым лучшим из них оказался метод с использованием индоксилацетата (или 5-Вг-индоксилацетата) в качестве субстрата, при помощи которого можно было обнаружить 2 анодных и одну (двух) катодную эстеразно активных фракций (рис. 4а).

Рис. Электрофоретическое разделение яда кобры в крахмальном геле при $\text{pH}=8,0$. 1 — окрашивание аминовым черным; 2 — локализация эстеразной активности относительно α -нафтил-ацетата: а) без ингибитора, б) ингибитором (эзерин); 3 — локализация эстеразной активности относительно ацетилтихохилиниодида: а) без ингибитора; б) ингибитором (эзерин); 4 — локализация эстеразной активности относительно индоксиплассетата: а) без ингибитора; б) ингибитором (эзерин).



Остальные два субстрата дали равномерно окрашенную зону (рис. 2а; 3а). Так как особый интерес нам представляла активность ацетилхолинэстеразы, применялся специфический относительно этого фермента субстрат ацетилтихохилиниодид, окрашивание с которым вело к таким же результатам, как и с остальными субстратами. При добавлении в инкубационную смесь ингибитора ацетилхолинэстеразы эзерина (в концентрации $10^{-5} M$) полностью ингибировались катодные фракции. Интенсивность анодных фракций заметно ослабела, но окрашивание все же наблюдалось (рис. 2б; 3б; 4б).

Метод Хестрина выявил активность АХЭ (относительно ацетилхолинхлорида) в этих же фракциях, как и другие использованные методы. Самой низкой оказалась активность в первой катодной фракции, но так как определялась только общая АХЭ — активность, то это может указывать лишь на меньшее содержание фермента в этой фракции.

Так, по полученным нами данным АХЭ — подобная активность яда кобры наблюдается в одном катодном и двух анодных фракциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Master R. W. P., Rao S. S., J. Biol. Chem., **236**, 1986 (1961).
2. Master R. W. P., Rao S. S., Biochim. Biophys. Acta, **71**, 416 (1963).
3. Neelin I. M., Can. J. Biochem. Physiol., **41**, 1073 (1963).
4. Bertke E. M., Watt D. D., Tu T., Toxicon, **4**, 73 (1966).
5. Master R. W. P., Kornalik F., J. Biol. Chem., **240**, 139 (1965).
6. Dimitrov G. D., Kankonkar R. C., Toxicon, **5**, 283 (1968).
7. Meldrum B. S., Brit. J. Pharmacol., **25**, 197 (1965).
8. Delori P., Peeters I., Gillo L., Ingr. Chimiste, **50**, 17 (1968).
9. Dimitrov G. D., Kankonkar R. C., Toxicon, **5**, 213 (1968).

10. Shipolini R. A., Dimitrov G. D., Ivanov Ch. P., C. R. Acad. Bulg. Sci, **21**, 573 (1968).
11. Туракулов Я. Х., Сахибов Д. Н., Сорокин В. М., Юкельсон Л. Я., Биохимия, **34**, 1119 (1969).
12. Юкельсон Л. Я., Маликов М., Вопр. мед. химии и действия физиол. акт. веществ. Изд-во «ФАН», Уз.ССР, Ташкент, 1970, стр. 76.
13. Сорокин В. М., Нигматов З., Юкельсон Л. Я., Биохимия, **37**, 112 (1972).
14. Бейли Дж. Методы химии белков. Изд-во «Мир», М., 1965, стр. 254.
15. Shaw R. C., Prasad R., Biochem. Genetics, **4**, 297 (1970).
16. Сафонов В. И., Сафонова М. П., Биохимические методы в физиологии растений. Изд-во «Наука», М., 1971, стр. 113.
17. Панюков А. Н., Вопр. мед. химии, **12**, 88 (1966).
18. Michl H., Kiss G., Monatsh. Chem. **90**, 604 (1959).
19. Илометс Т., Мянник М., Сийгур Э., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **289**, 152 (1971).

Поступила: 18/V 1972.

KOBRA (NAJA NAJA OXIANA) MÜRGI ESTERAASSE AKTIIVSUSE UURIMINE TÄRKLISGEELELEKTROFOREESIL

E. Siigur, T. Ilmet

Resümee

Kobra (*Naja naja oxiana*) natiivne mürk fraktsioneeriti tärkisgeelelektroforeesil pH=8,0 juures. Eraldus 2—3 anoodset ja 9—11 katoodset fraktsiooni. Esteraasne aktiivsus määrati kindlaks histokeemilisel meetodil, kasutades substraatidena α -naftüülatsetaati, indoksüülatsetaati ja 5-bromindoksüülatsetaati. Atsetüülkoliinesteraasne aktiivsus selgitati atsetüülkoliinjodiidiga, inhibiitorina kasutati eserini. Esteraasse aktiivsuse evidid 1, mõnikord 2 katoodset fraktsiooni ning kaks anoodset. Atsetüülkoliinesteraasset aktiivsust täheldati kõigil kolmel fraktsioonil.

INVESTIGATION OF COBRA (NAJA NAJA OXIANA) VENOM ESTERASES BY STARCH GEL ELECTROPHORESIS

E. Siigur, T. Ilmet

Summary

The esterase activity of cobra (*Naja naja oxiana*) venom has been studied by starch gel electrophoresis. 2—3 anodic fractions and 9—11 cathodic fractions have been demonstrated. The fractions of esterase activity were detected histochemically using α -naphthylacetate, indoxylacetate, 5-bromindoxylacetate and acetylthiocholine iodide as substrates. To locate the acetylcholineesterase activity eserine as a specific inhibitor was used. Two anodic fractions and two cathodic fractions were of acetylcholineesterase activity.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕРНИЛ И КРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

М. Алумаа, Т. Илометс

Реставрационная лаборатория научной библиотеки,
Кафедра органической химии

Описана специальная установка для электрофореза, позволяющая выводить чернила и красители из бумаги переплетенного материала.

Изучалось влияние метода электрофоретического выведения на механические свойства различных бумаг.

Удаление чернил и красителей из бумаги имеет важное значение при решении многих проблем реставрации. В практике реставрации пятна разных чернил и красителей на бумагах в общем обесцвечиваются методом окисления [1]. Серьезным недостатком этого метода является повреждение бумаги окислителями (Cl_2 , KMnO_4 и др.), заключающееся в побурении реставрируемого места, особенно у бумаг, содержащих древесную массу и в заметной деструкции бумажной ткани. При реставрации цветных бумаг данным методом исчезает окраска на большей части поверхности вокруг отбеливаемого пятна. Таким образом, при реставрации цветных бумаг, а также материалов, подлежащих длительному хранению, возникает вопрос о таких путях выделения чернил и красителей, при которых цветные компоненты удаляются из бумаги.

В нашем предыдущем сообщении [2] отмечалась хорошая электрофоретическая подвижность компонентов разных чернил и красителей. Были установлены оптимальные условия для более полного выведения чернил из бумаги методом электрофореза. В настоящей работе метод электрофоретического выведения приспособлялся для практического использования и изучалось влияние электрофореза на механические свойства различных бумаг.

Электрофорез проводился при помощи установки, схематически изображенной на рисунке.

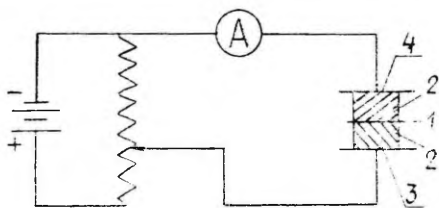


Рис. 1 — бумага с чернильным пятном; 2 — куски геля; 3 — пластинка из платины (анод); 4 — пластинка из нержавеющей стали (катод).

Чернила выводились из бумаги электрофоретическим сдвижением составляющих красителей в гель на электродах. Гель изготовлялся из гидролизованного [3] крахмала (12%) в следующих буферных смесях [2]:

- 1) пиридин — ледяная уксусная кислота — вода в соотношениях 4 : 1 : 995 ($\text{pH} = 5,1$);
- 2) раствор А: 6,2 г H_3BO_3 на литр 0,1 N KCl;
раствор В: 0,1 N NaOH;

900 А + 99 В ($\text{pH} = 8,2$).

Полоску бумаги* ($1,5 \times 10$ см) с чернильным пятном помещали между двумя кусками геля толщиной 8 мм и размерами 20×20 мм, покрытых микалентной бумагой для предотвращения слипания с полоской. Электрофорез проводили при напряжении 300 в и силе тока 8 ма в течении 1—3 часов.

В качестве примера изучалось выведение синих и черных** чернил для авторучек. Компоненты черных чернил выводились в гель на положительно заряженном электроде, а компоненты синих чернил на отрицательном. Испытались как цветные, так и разные по содержанию бумажной массы (хроматографическая, печатная, офсетная, тряпичная и мелованная) белые бумаги. Электрофоретически подвижными оказались компоненты черных чернил, выводящиеся полностью через час электрофореза. Для удаления пятен синих чернил требовалось три часа электрофореза. Лучшие результаты были получены с гелем в буфере пиридин — ледяная уксусная кислота — вода. При полном удалении выводимых чернил из цветных бумаг окраска повреждается незначительно. Также в данном случае отсутствовал эффект

* Использованная установка удобна для проведения электрофореза на материалах в любом виде (книгах и других переплетных материалах). Полоски бумаги использовались с целью последующего определения сопротивления бумаги на излом.

** В состав обычных синих чернил входят красители — кислотный яркосиний «З» и кислотный фиолетовый «С», в состав черных — кислотный светлосиний легкосмываемый, кислотный оранжевый светопрочный и кислотный яркочерный и ряд других компонентов [2].

побурения бумаги с содержанием древесной массы, наблюдаемый при обработке окислителями.

Другой использованный буфер оказался менее подходящим. В связи с электрохимическим выделением хлора из KCl создается сильно окисляющая среда. Ввиду последнего бумаги, содержащие древесную массу, также как и при методе окисления чернил KMnO_4 изменяют цвет.

Для изучения влияния электрофореза на механические свойства бумаги нами определялось число двойных перегибов. Результаты определения показали, что сопротивление бумаг излому при электрофорезе с использованием буфера (пиридин — уксусная кислота — вода) не падает, в то время как при окислительном методе наблюдается уменьшение числа двойных перегибов на 30%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппова Н. А., в сб.: Реставрация библиотечных материалов. Л., 1958.
2. Иломес Т., Бендер М., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **235**, 162 (1969).
3. Бейли Дж., Методы химии белков. Изд-во «Мир», М., 1965, стр. 254.

Поступила: 18/V 1972.

TINTIDE JA VÄRVIDE ELEKTROFOREETILINE UURIMINE

M. Alumaa, T. Ilomets

Resümee

Töötati välja spetsiaalne elektroforeesi seadeldis tintide ja värvainete eemaldamiseks köidetud paberilt.

Uuriti elektroforeetilise eemaldamise meetodi mõju erinevate paberisortide mehaanilistele omadustele.

INVESTIGATION OF INKS AND DYES BY ELECTROPHORESIS

M. Alumaa, T. Ilomets

Summary

A special electrophoresis equipment has been used to remove inks and dyes directly from bound papers.

The influence of electrophoresis upon the mechanical characteristics of paper has been studied.

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ

Х. Лаанпере, А. Тылдсепп

Кафедра неорганической химии

Изложена методика изучения структуры знаний студентов при помощи корреляционных матриц, элементами которых являются статистически значимые коэффициенты корреляции между парами ответов на вопросы контрольной работы. Существует тесная связь качества знаний и структуры учебного предмета. Показаны также некоторые особенности изменений в структуре знаний.

Разработка многих проблем методики преподавания в высшей, а также и в общеобразовательной школах требуют применения логических и математических методов исследования. Применение точных методов во всех областях знания открывает пути для более глубокого проникновения в сущность и закономерности изучаемых явлений. Эту мысль выразил в свое время и Маркс [1]: ... «наука только тогда достигает совершенства, когда ей удастся пользоваться математикой». Одной из возможностей использования математических методов в процессе обучения является логико-математический анализ учебного материала.

Исследования многих психологов показывают, что усвоение и умственное развитие в большой мере зависят от структуры учебного предмета. Структура учебного предмета также в значительной мере влияет на запоминание учебного материала. Таким образом в связи с изучением структуры учебного предмета возникает и другая проблема — какова структура знаний. До последнего времени как в общеобразовательной, так и в высшей школах проверяли усвоение отдельных элементов учебного материала, но не обращали должного внимания на связь этих элементов в памяти учащихся.

Каждый учебный предмет или какую-либо часть его можно представить в виде ориентированного графа $G = (X, U)$, где

$X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ множество вершин — структурных элементов этого графа и $U = \{u_1, u_2, \dots, u_m\}$ множество пар или связей $u_k = (x_i, x_j)$. Любой граф вышеуказанного типа полностью определяется своей матрицей смежности $A = (a_{ij})$. Элементы матрицы $A = (a_{ij})$ равны 1 или 0 в зависимости от того, существуют ли связи между соответствующими структурными элементами или нет [2]. Однако структура знаний студентов, по-видимому, не полностью соответствует структуре учебного материала, а имеет свои особенности в зависимости от индивидуальных способностей студентов, методов преподавания и т. д.

В качестве первого приближения модели структуры знаний можно взять матрицу $R' = (r'_{ij})$ ($ij = 1, 2, \dots, n$), где

$$r'_{ij} = \begin{cases} r_{ij}, & \text{если } |r_{ij}| > r_{f,q} \\ 0, & \text{если } |r_{ij}| < r_{f,q} \end{cases}$$

Здесь r_{ij} — коэффициенты корреляции между парами ответов на вопросы контрольной работы, f — число степеней свободы, q — уровень значимости, а $r_{f,q}$ находят по таблицам.

Для исследования была отобрана тема «Химическая кинетика и химическое равновесие» из курса неорганической химии, прочитанной студентам I курса химического отделения ТГУ. В ходе моделирования структуры этой темы выделили 10 структурных элементов:

- 1) скорость химических реакций, гомогенные и гетерогенные химические реакции;
- 2) закон действующих масс;
- 3) молекулярность и порядок химических реакций. Уравнение реакций первого порядка;
- 4) зависимость скорости химических реакций от температуры;
- 5) цепные реакции;
- 6) основные понятия катализа, гомогенный катализ;
- 7) гетерогенный катализ;
- 8) параллельные и сопряженные реакции;
- 9) химическое равновесие;
- 10) правило фаз на примере однокомпонентных систем.

Были установлены также связи между структурными элементами, которые образуют матрицу $A = (a_{ij})$, где ($i, j = 1, \dots, 10$).

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10 \end{pmatrix}$$

Например, элементы матрицы $A = (a_{ij})$ $a_{1,2} = a_{1,3} = \dots = a_{1,10} = 1$, так как все вопросы, начиная от второго и кончая последним (десятым), связаны с понятием скорости химической реакции; закон действующих масс связан с вопросами молекулярности химических реакций, с параллельными и сопряженными реакциями и с вопросами равновесия ($a_{2,3} = a_{2,8} = a_{2,9}$) и т. д.

Для создания модели знаний студентов, провели две контрольные работы на эту тему — одну сразу после изучения вопросов химической кинетики и равновесия, а другую спустя 4,5 месяца. Это позволило выявить изменения в структуре знаний. В период между двумя контрольными работами студенты сдали экзамен по неорганической химии. Вторая контрольная работа была проведена без предварительного сообщения. Контрольная работа содержала 10 вопросов. За каждый полный и правильный ответ можно было получить 10 очков.

На основе данных первого контроля получили матрицу $R_1 = (r'_{ij})$ — здесь $r_{f,q} = 0,393$, где $f = 40$ и $q = 0,01$ [3]. Полученная матрица показывает, как связан учебный материал на уровне усвоения, как усвоены связи и отношения учебного предмета и какие дополнительные связи возникали у студентов в процессе изучения. Выявились 7 случаев в работах студентов, когда между парами структурных элементов нет статистически значимой корреляции, хотя соответствующие связи существуют в учебном материале. Кроме того, имеются 16 таких корреляций, которым не соответствуют связи в учебном материале.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$R_1 =$	0	0	0,4197	0,4886	0,5799	0,5118	0,5047	0,5713	0	0,7158	
	0	0	0	0	0,5332	0,5271	0	0	0	0	
	0	0	0	0,5134	0	0,4763	0	0,6173	0	0,5280	3
	0	0	0	0	0	0,6477	0	0,4927	0	0,3865	4
	0	0	0	0	0	0,6632	0,5710	0,5381	0,4562	0,7247	5
	0	0	0	0	0	0	0,4421	0,6178	0,3920	0,5389	6
	0	0	0	0	0	0	0	0,6090	0,6853	0,5505	7
	0	0	0	0	0	0	0	0	0,4158	0,5819	8
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,3801	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10

Примечание: клеточками отмечены те элементы матрицы, соответствующие элементам матрицы структуры предмета которых имеют численное значение 1.

Данные второго контроля, проведенного спустя 4,5 месяца, образуют матрицу

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$R_2=$	0	0	0,6864	0,5051	0,4386	0,4186	0,6307	0,3884	0	0	1
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
	0	0	0	0,5451	0,7012	0,6569	0,6087	0,4933	0	0	3
	0	0	0	0	0,6746	0,5172	0,4091	0,5871	0	0	4
	0	0	0	0	0	0,6683	0,4726	0,5451	0	0,4785	5
	0	0	0	0	0	0	0,5425	0,4968	0	0,4651	6
	0	0	0	0	0	0	0	0,5767	0	0,5109	7
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10

Как видно из матрицы R_2 , со временем общее количество связей на уровне усвоения уменьшается. Лучше сохраняются те связи, которые существуют в учебном предмете и в знаниях студентов. Так, из тех связей, которые имеются в учебном предмете и в знаниях студентов, сохранилось 80,0%, а и из тех связей, которые имеются только в знаниях студентов — 56,2% (в последнем случае не учитывали те связи, которые имеются только в матрице R_2).

Анализ данных контрольных работ показывает, что после экзамена знания студентов стали более высокими (хотя прошло более 2 месяцев). На 7 из 10 вопросов второго контроля студенты дали ответы лучше, чем сразу после изучения этих вопросов (табл.). Кроме того, для ответов на вопросы второй контрольной работы характерны более низкие показатели колебания. Так, в 7 случаях из 10 уменьшились стандартные отклонения и в 8 случаях — коэффициенты вариации.

Усвоение каждого элемента учебного материала в значительной мере зависит от положения этого элемента в общей системе учебного предмета. Между общим числом связей, с помощью которых данный элемент связан с другими, и усвоением этого элемента имеется статистически значимая положительная корреляция — здесь $r=0,62$, что является достоверным на уровне значимости 0,05. Знания студентов со временем убавились по таким вопросам, которые слабо связаны с остальным учебным материалом (табл.).

Созданной моделью можно пользоваться для оптимизации изложения учебного материала и методов преподавания, а также для вычисления коэффициентов сложности каждого структурного элемента учебного предмета. Дальнейшей разработки и уточнения требует в первую очередь методика определения связей в знаниях учащихся.

Таблица

Связь между знаниями студентов и структурой учебного предмета

Показатели усвоения и структурных особенностей данного элемента	Элементы учебного материала									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Среднее арифметическое (\bar{x})	6,92 7,83	5,51 6,87	6,49 6,32	5,90 6,87	6,13 6,09	6,30 6,61	4,31 4,26	5,87 6,65	5,38 6,68	5,39 5,41
Стандартное отклонение (s)	2,33 1,65	3,04 2,10	2,34 2,07	1,83 1,92	2,53 2,54	2,03 1,68	2,50 1,86	3,03 2,13	3,33 2,57	1,97 2,12
Коэффициент вариации (v)	33,6 21,1	55,1 30,7	36,0 32,7	31,1 28,0	41,2 41,7	32,3 25,5	58,0 43,7	51,6 32,1	61,9 38,5	36,6 39,2
Количество связей данного элемента	9	4	2	5	2	5	4	5	6	2

Примечание: Вперед приведены данные первой контрольной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воспоминания о Марксе и Энгельсе. Госполитиздат, М., 1956, стр. 66.
2. Кулль И., Тылдсепп А., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 269, 159 (1971).
3. Пустыльник Е. И., Статистические методы анализа и обработки наблюдений. Изд-во «Наука», М., 1968.

Поступила: 01/VII 1971.

ÜLIÕPILASTE TEADMISTE STRUKTUURI UURIMISE MÕNINGAID KÜSIMUSI

H. Laanpere, A. Tõldsepp

Resümee

Artiklis käsitletakse üliõpilaste teadmiste struktuuri uurimise ühte võimalust korrelatsioonimaatriksite alusel, mille elementideks on statistiliselt olulised korrelatsiooni kordajad üliõpilaste poolt antud vastuste eest saadud punktide arvu vahel.

Selgitati, et üliõpilaste teadmistes esineb seoseid üksikute õppematerjali osade vahel, mis õppeaines endas ega ka selle esitamisel seotud ei ole. Aja jooksul seoste arv väheneb, kusjuures kiiremini kaovad need seosed, mis õppematerjalis endas puuduvad. Mida tihedamalt on õppematerjali üksikud osad omavahel seotud, seda paremini nad omandatakse.

EINIGE PROBLEME ÜBER DIE UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR DER KENNTNISSE VON STUDENTEN

H. Laanpere, A. Tõldsepp

Zusammenfassung

Im Artikel wird eine Möglichkeit in der Untersuchung der Kenntnisse von Studenten mit Hilfe von Korrelationsmatrizen behandelt. Als Elemente dienen statistische wesentliche Korrelationskoeffizienten zwischen den Punktzahlen für die gegebenen Antworten der Studenten.

Es wurde erklärt, daß in den Kenntnissen der Studenten gewisse Zusammenhänge zwischen einigen Teilen des Lehrmaterials bestehen, die im Lehrfach und ebenso in dessen Vortragen nicht verbunden sind. Mit der Zeit wird die Zahl dieser Zusammenhänge kleiner, wobei die Zusammenhänge, die im Lehrmaterial fehlen, vermindern sich schneller. Je stärker die einzigen Teile des Lehrmaterials verbunden sind, desto besser werden sie auch angeeignet.

Г. И. ГЕСС — ВЫДАЮЩИЙСЯ ПЕДАГОГ И МЕТОДИСТ

Б. Я. Розен

Ленинград

Замечательный русский химик Герман Иванович Гесс окончил в 1825 году Медицинский факультет Тартуского (Дерптского, Юрьевского) университета. Уже будучи студентом он увлекался серьезно химией. По окончании университета некоторое время работал врачом в Иркутске, а затем начал активно работать как химик.

Успешная исследовательская деятельность Германа Ивановича Гесса на поприще химической науки — открытие четырех новых минералов: уваровита, вертита, гидроборацита и вольвартита, выделение сахарной кислоты, изучение каталитических свойств мелко раздробленной платины, формулировка важнейшего закона термохимии, названного его именем — снискала ему мировую славу и выдвинула его в ряды выдающихся русских и иностранных химиков.

Наряду с активной и плодотворной научной деятельностью Г. И. Гесс более 15 лет своей жизни посвятил педагогической работе. С 1832 по 1848 год был инспектором* Главного Педагогического института (где позднее учился Д. И. Менделеев). Он преподавал химию также и в ряде других учебных заведений: Михайловском артиллерийском училище, Институте инженеров путей сообщения.

«Как профессор химии, — читаем в некрологе, помещенном в Горном журнале в 1851 году [1], — приобрел Герман Иванович Гесс всеобщее уважение и вполне заслуженную известность; многие отличные ученики его** ревностно подвизаются на пользу науки и достойно занимают кафедры химии во многих отечественных университетах и высших учебных заведениях, как то: в

* На посту главного инспектора он стал инициатором организации учебных химических лабораторий в некоторых высших учебных заведениях.

** В числе учеников Г. И. Гесса был А. А. Воскресенский — «дедушка русской химии», воспитавший впоследствии талантливую плеяду выдающихся химиков, к числу которых относятся Д. И. Менделеев, Н. Н. Бекетов и А. М. Бутлеров.

ОСНОВАНІЯ
ЧИСТОЙ ХИМІИ

Г. Гесса.

ИЗДАНИЕ СЕДЬМОЕ.

САНКТПЕТЕРБУРГЪ

Въ типографіи Императорской Академіи Наукъ.

1849.

Рис. Титульный лист монографии Г. И. Гесса.

Горном Институте, в Институте корпуса Путей сообщения, в Артиллерийском училище и так далее.

Составленный Германом Ивановичем Гессом курс химии, вышедший уже 7-м изданием, можно считать в настоящее время лучшим руководством.»

В создании этого руководства по химии проявился недюжинный педагогический талант Гесса. Со свойственным всем передовым русским ученым стремлением к соединению теории с практикой, Гесс выступает активным пропагандистом широкого приложения химических знаний в промышленности и сельском хозяйстве, и всемерного их использования на пользу Родины.

Он с горечью отмечает в предисловии к первому изданию своего капитального труда «Основания чистой химии», что в то время в России «не только повсюду встречается величайший недостаток в химических познаниях, но часто даже и явный предразсудок противу сей науки» [2].

Причиной недостатка знаний является, по его мнению, несовершенные методы изучения химии в тогдашней высшей школе и отсутствие хороших, грамотных учебников. Он резко обрушивается на некоторых авторов учебных пособий по химии, в частности на проф. Н. И. Щеглова [11], которые берутся писать учебники, не занимаясь лично опытами и исследованиями по химии.

Учебники подобных авторов не только изобилуют грубыми ошибками, но и страдают главным недостатком — в них нет единств теории и практики.

«Как бы ни был начитан ученый, если он не объемлет вполне науки и практики, то при всей своей самонадеянности будет только подражатель» [3] — пишет Гесс.

В основу своего учебника он кладет подробное описание методики проведения различных химических опытов.

Красной нитью проходит через учебник стремление автора внушить учащемуся важность практического использования, приводимых в «Основаниях чистой химии» теоретических сведений. «Хотя сочинение сие названо основанием чистой химии», — пишет Гесс — «но я не упускал случаев давать при всяком веществе ясное понятие о главнейших онаго приложения» [4].

Еще более четко он проводит эту мысль в предисловии ко второму изданию своего учебника.

«Цель моя состояла в том, чтобы раскрывая пред глазами учащихся тесную связь между теорией и применением, возбудить в них уважение и любовь к науке» [5].

Высокое педагогическое мастерство и огромная эрудиция в области химии, в сочетании с большим опытом научно-исследовательской работы, позволили Гессу создать такой учебник химии, который в течение нескольких десятков лет являлся наиболее популярным учебником у студенческой молодежи.

«Она излагает Науку в самом новейшем состоянии, — писала по случаю выхода в свет первого издания книги Гесса газета «Северная Пчела», — и написана самым ученым языком — для ученых и училищ она подарок драгоценный» [6].

В течение 18 лет учебник Гесса выдержал семь изданий. Заслуженную высокую оценку современников получили и последующие издания «Оснований чистой химии.»

В рецензии, помещенной в Педагогическом журнале на 3-ю часть учебника Гесса [7] говорилось:

«Химия Г. Гесса, бесспорно, есть лучшая учебная книга для Университетов и Академий, и можно надеяться, что она вытеснит употребление рукописных, толстых, по большей части наполненных ошибками тетрадей, которые доселе ходят по рукам учащихся в иных общественных заведениях, а тем избавит юношество от механического переписывания и, следовательно от без-полезной траты драгоценного времени.»

Еще более красочно описывались достоинства труда Гесса в одном из крупнейших учено-литературных журналов первой половины XX века, в «Отечественных записках», в рецензии на 5-ое издание учебника.

Автор рецензии писал: «Основания Чистой Химии» г-на Гесса принадлежат именно к тем книгам, время от времени у нас появляющимся, которые обогащают капитал науки и в достоинстве могут поспорить с произведениями литературы иностранных. Имя г-на Гесса, известно у нас как имя одного из учнейших наших академиков, не менее известно и в Европе. Его опыты и открытия, усваиваемые ученому миру посредством периодических изданий нашей Академии Наук, обращают на себя всеобщее внимание и давно уже заслужили ему благодарность от всех людей, понимающих дело, а применение этих опытов и открытий к промышленным производствам, принесло величайшую пользу мануфактуристике... Курс его полон как нельзя-более, краток, и популярен, т. е. доступен каждому сколько-нибудь образованному человеку... «Химия» Г. Гесса необходима и для ученого — как памятная книжка и для всякого промышленника — как руководство; почему и смело рекомендуем ее читателям, признавая ее за лучшее сочинение по сей части на русском языке» [8].

Первое издание «Оснований чистой химии» состояло из трех томов, общим объемом почти в 1500 страниц.

В первой части, кроме описания некоторых общих закономерностей и важнейших понятий химии (химическое сродство, употребление знаков и формул), приведены характеристики всех неметаллов и их соединений, а также свойства щелочных металлов: калия, натрия и лития.

Во второй части дано описание всех остальных, известных тогда металлов и солей, и в заключение приведен обзор теорий возникновения различных химических соединений.

Третья же часть посвящена органической химии и объяснению наиболее употребительных в химии приборов и приемов.

Весь излагаемый в учебнике материал строился на основе атомистических воззрений, и это лишний раз показывает, что заложенные Ломоносовым в XVIII веке основы материалистического мировоззрения в химии успешно развивались русскими учеными в последующем столетии.

«Так называемая атомистическая теория, — писал Гесс, — не нашла особого места; это язык, которым исключительно Химик ныне говорить должен» [9].

И действительно Гесс разговаривал с читателем в полной мере атомистическим языком. На первых страницах своей книги, в разделе, посвященном химическому сродству, он давал четкое определение атома, и в дальнейшем рассматривал все химические реакции как взаимодействие между атомами.

Подобно Ломоносову он отвергал «невесомые материи» (теплотвор, хладотвор и т. п.), хотя в других учебниках по химии того времени Гизе [10], Шеглова [11] они неизменно приводились.

Так, в частности, в учебнике Н. Шеглова, вышедшем в свет в 1830 г. (т. е. на год раньше «Оснований чистой химии» Гесса) на странице 53 читаем: «Теплотвором называют того действующего, который скоплением своим в известной мере производит явления теплоты».

В учебнике Гесса уже нельзя найти таких нелепых, идеалистических формулировок. Гесс значительно опередил своих современников и в трактовке многих других химических понятий. Например, растворы он считал химическими соединениями переменного состава, хотя в то время, и даже много позднее была широко распространена «физическая» теория растворов, которая рассматривала растворитель как инертную среду и не признавала возможности образования сольватов в растворах, тем самым сводя растворы к простой механической смеси. Как известно, лишь в 1887 году Д. И. Менделеев развил стройную химическую теорию растворов, которая в наше время является общепризнанной.*

Гесс в своем учебнике ввел новую более удобную для использования химическую номенклатуру (или как он называл — именословие) в основном сохранившуюся до наших дней.** Так, например, в других учебниках по химии конца XVIII века и начала XIX века писали водородосерный (для H_2S), водородо-

* «Растворы представляют жидкие диссоциационные системы, — писал Д. И. Менделеев, — образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но изотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал [13].

** Она была разработана Гессом совместно с М. Ф. Соловьевым, С. Я. Нечаевым и П. Г. Соболевским.

хлорный (для HCl) и т. п. Гесс предложил упростить эти названия, обозначая соответственно водосерный, водохлорный.

«Я выпускал, — писал Гесс, — в означенных случаях оба слова родо, дабы сократить по возможности названия; ибо син два слова особенно неприятны для слуха в тех словах, в которых они повторяются. Например, Химия Щеглова стр. 521, железисто-водородсинероднокислое железо. Верно всякий будет в том со мною согласен, что водосинеродная кислота для слуха приятнее, нежели водородсинеродная кислота» [12].

Вместо принятого тогда в других учебниках (Н. Щеглова [11]. А. Иовского [14]) выражения «второокись водорода» Гесс пользуется выражением «перекись водорода», вместо потания или потассия — калием, содия — натрием. Известковый он называет кальцием, волчец — вольфрамом и т. п.

Принятый в широко распространенном тогда учебнике по химии Гизе [10] тяжеловесный термин: «офосфоренный водотворный гас», Гесс заменяет более звучным «фосфористым трехводородным газом», а «осеренный водотворный гас» — сернистым водородом или сернистоводородной кислотой. Точно также вместо селитротвора — Гесс писал азот, кислотвора — кислород, водотвора — водород и т. д.

Для кислородных соединений он предложил, строго придерживаясь разделения на недоокиси, окислы и перекиси.

Гесс, вводя в своем изложении новые названия химических элементов и соединений, руководствовался желанием сделать их максимально понятными для широкого круга читателей.

Значительно более близок к современному, правилен и удобен у Гесса и порядок расположения материала в учебнике, по сравнению с руководствами по химии других авторов того времени. Раздел металлоидов начинается у Гесса с кислорода, за которым следуют водород, азот, углерод, фосфор, сера, селен, хлор, бром, иод, фтор, бор, кремний.

У Гизе же, например, кислород, азот и вода находятся в одной части учебника, а водород, фосфор, сера, бор (или бораций), фтор (флуор), углерод (Гизе называет его уголь, Б. Р. и К. Ш.) в другой части.

Более правильным является у Гесса расположение материала по сравнению с известным тогда учебником химии И. Варвинского [15], составленного по системе Тенара [16], который считался крупнейшим авторитетом среди зарубежных и русских химиков.

Так Варвинский азот ставит между бромом и фтором, калий и натрий (которые он называет потассием и содием — Б. Р. и К. Ш.) помещает после кальция, стронция и бария. Олово ставит не вместе со свинцом, а в разных группах.

Начиная со второго издания и в последующих изданиях «Оснований чистой химии», Гесс не только дополнял отдельные главы учебника новыми материалами в соответствии с дальней-

шим развитием химии, но и совершенствовал весь курс в целом.

Он пополнял книгу новыми понятиями, которые появились в течение промежутка времени, истекшего с момента выхода в свет предшествующего издания, и сверх того описанием новых технических применений тех или иных химических соединений.

Гесс стремился в последующих изданиях к максимальной лаконичности изложения при одновременной полноте описания. Следует отметить, что ему это блестяще удается. Все издания начиная со второго выходят в виде однотомников, заключающих три части, но общим объемом, примерно, на сорок процентов меньше, чем первое издание. Кроме того, в них для удобства читателя вводится предметный указатель.

Стремясь по возможности сократить объем своего курса, Гесс руководствовался желанием создать такой учебник, материал которого легко бы усваивался учащимися без помощи преподавателя.

Он старался избегать излишней многопредметности и ограничить свой курс — «выбором предметов, служащих основанием важнейших положений науки, и предметов важных по техническому их приложению.»

Превосходство педагогических принципов и методики Гесса неоднократно отмечалось в общей и специальной печати.

«Г. Академик, — писал в 1840 г. «Педагогический журнал», — в полной мере сознавая недостаточность химических теорий следовал в изложении оснований чистой химии способу систематическому, как истинному, по которому непременно должно вести ученика к сей науке на нынешней степени ее развития. Уже одна сия метода, им принятая ручается в превосходстве и пользе его руководства. Но, вникая и в подробности сего сочинения, читатель откроет в нем все качества отличной ученой книги. Он найдет всюду строгой порядок и единообразный, для памяти весьма удобной ход изложения, ясность и определенность мыслей в языке.» [7].

В заключение следует подчеркнуть ту огромную роль, которую сыграли «Основания чистой химии», являвшиеся выражением замечательного педагогического таланта и глубокой научной эрудиции Гесса, в формировании мировоззрения многих выдающихся отечественных химиков и в распространении химических знаний среди широких масс.

Плодотворная педагогическая деятельность Гесса и его учебное наследие еще мало исследованы, и в настоящей статье делается лишь первая попытка несколько приподнять завесу над этим забытым участком творчества выдающегося русского ученого — химика и методиста-педагога.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горный журнал, ч. 1, 2, 258 (1851).
2. Гесс Г. И., Основания чистой химии, т. I, П I, СПб, 1831.
3. Гесс Г. И., Основания чистой химии, т. I, III—IV, СПб, 1831.
4. Гесс Г. И., Основания чистой химии, т. I, V, СПб, 1831.
5. Гесс Г. И., Краткая химия, П I, СПб, 1835.
6. Гесс Г. И., Северная Пчела, № 195, 24/VIII, 1832.
7. Педагогический журнал, 308 (1833).
8. Отечественные записки. Библиографическая хроника, 50, 1840.
9. Гесс Г. И., Основания чистой химии, т. I, IX, СПб, 1831.
10. Гизе И., Новейшая химия для учащихся и учащихся. Харьков, 1815.
11. Щеглов Н., Начальные основания химии. СПб, 1830.
12. Гесс Г. И., Сын Отечества, 174, 1832.
13. Менделеев Д. И., Основы химии, СПб, 1889.
14. Иовский А., Начальные основания химии. изданные сообразно новейшим открытиям, М., 1822.
15. Варвинский М., Начальные основания всеобщей химии. СПб, 1832.
16. Thénard L., Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique. 1818.

Поступила: 20/XII 1971.

H. I. HESS — VÄLJAPAISTEV PEDAGOOG JA METOODIK

B. J. Rosen

Resümee

Artiklis on antud läbilõikeline ülevaade tuntud vene keemiku, termokeemia rajaja H. I. Hessi (1802—1850) tegevusest noorte keemikute kaadri kasvatamisel. H. I. Hess on Tartu ülikooli kasvandik.

H. I. HESS — OUTSTANDING TEACHER AND METHOLOGIST

B. J. Rosen

Summary

A short review of the activity of well-known Russian chemist H. I. Hess (1802—1850), as a university teacher is given. H. I. Hess is the founder of thermochemistry, he was the graduate of the Tartu University.

В. А. БОРODOVСКИЙ И ЕГО РОЛЬ В РАЗВИТИИ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ХИМИИ *

О. И. Тверьянович, А. А. Макареня, У. В. Пальм

Ленинградский государственный университет,
Тартуский государственный университет

В Тартуском университете учился и работал почти десять лет один из пионеров отечественной радиохимии Василий Андреевич Бородовский (1878—1914). В начальный период научной деятельности В. А. Бородовский занимался изучением кинетики и равновесия фазовых превращений, впоследствии (с 1908 г.) он полностью посвятил себя исследованию проблем радиоактивности. Результаты этих работ подытожены в монографии «Поглощение бета лучей радия» (1910).

Василий Андреевич Бородовский (1878—1914) принадлежит к славной плеяде русских химиков, научная деятельность которых явилась прямым продолжением работ создателей отечественной химии Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова, Н. А. Меншуткина, Н. Н. Бекетова, а также его учителя Г. Таммана и др. Работая в различных областях химии в период ее дифференциации на ряд самостоятельных разделов, они внесли немалый вклад в развитие мировой науки, способствовали развитию отечественной химической науки и образования.

Важную роль в жизни В. А. Бородовского сыграли «Основы химии» Д. И. Менделеева и личное знакомство с П. Н. Лебедевым (Москва), Дж. Дж. Томсоном (Кэмбридж) и Э. Резерфордом (Манчестер). Такие категории, как традиции и новаторство в науке проявились при этом в творчестве Бородовского наиболее отчетливо.

* О. И. Тверьянович (племянница В. А. Бородовского, дочь его старшей сестры Анастасии Андреевны) написала биографический очерк, А. А. Макареня и У. В. Пальм дали анализ работ ученого в области радиологии и физической химии. Фотографии, многие из которых публикуются впервые, представлены О. И. Тверьянович.

Смоленск, Тарту (тогда Юрьев), Москва (где состоялась защита диссертации), Петербург — вот города, где работал В. А. Бородовский в России и где оставил о себе хорошую память. Из них Тарту занимает особое место. Здесь он сформировался как ученый. Его непосредственным учителем был знаменитый Густав Тамман, один из крупнейших физико-химиков того времени. Отличная физико-химическая подготовка обеспечила, как мы увидим далее, успех деятельности В. А. Бородовского и в области радиологии.

Краткий биографический очерк

В. А. Бородовский родился 26(14) февраля 1878 г. в семье сельского священника (села Бережняны) Смоленской губернии. Вскоре отец умер, оставив десятирех детей (Василий Андреевич был седьмым). Постоянная нужда сделалась с тех пор спутницей его жизни. Недаром Л. А. Чугаев, выступая на заседании, посвященном памяти Бородовского в 1914 г., сказал: «Едва ли часто даже у нас в России доводится встречать ученых, которые в течение своей жизни так много и так систематически голодали...» [1, стр. 426].

Образование Василий Андреевич получил в Смоленском духовном училище, а затем в семинарии. Здесь-то в Смоленске он и нашел однажды на базаре среди старых книг «Основы химии» Д. И. Менделеева.

Отказавшись от выгодного предложения поступить в духовную семинарию Москвы, В. А. Бородовский осенью 1898 г. поступает в Юрьевский университет. Деньги на учебу были накоплены уроками. Постоянно занимаясь репетиторством, особенно в летние месяцы, Василий Андреевич помогает семье. В эти годы он писал в дневнике: «Жизнь! В моей груди горит твой свет. Как же мне пронести его так, чтобы ветер не колыхал его по своему произволу и в ту и в другую сторону, чтобы этот огонь грел других и меня».

Получив через два года место лаборанта в университете, Бородовский перевозит в Тарту своих родных. Свои первые научные работы он дарит матери: «Плоды своих первых научных изысканий посвящу тебе, дорогая мама. Мне кажется, что эта книжка доставит тебе такую же радость, как и мой первый детский крик, когда я появился на свет». В другом посвящении он просит не волноваться за то, что родила «неугомонного» сына.

Уже будучи студентом старших курсов, В. А. Бородовский выполнил несколько исследований по физической химии, в частности, по гетерогенному равновесию, о которых его учитель Г. Тамман отзывался с большой похвалой [2]. На университетском конкурсе студенческих работ В. А. Бородовский был в 1902 г.



24, 8, 1913

В. А. Бородавко

Рис. 1. Портрет В. А. Бородавского с автографом (публикуется впервые).



Рис. 2. В. А. Бородовский в кругу семьи (мать Елена Анисимовна, сестра Анна Андреевна и брат Сергей Андреевич).



Рис. 4. Здание высших курсов проф. Ростовцева в Тарту.

В. А. Бородавский
В. А. Бородавский,

приватъ-доцентъ химіи Императорскаго Юрьевскаго Университета

9, XII, 10.

Поглощеніе бѣта лучей радія.

Профессору хирургіи.

Доктору медицины.

Вильгельму Вильгельмовичу Коху

съ глубокимъ признаніемъ

свой скромный трудъ

посвящаетъ

авторъ.

Вильгельмъ Вильгельмовичъ!

Своими смѣлыми операціями Вы сохранили мнѣ жизнь.
Лучшимъ украшеніемъ этой жизни были минуты личнаго
творчества: плоды его — въ видѣ настоящей книги —
спѣшу принести Вамъ въ даръ.

Авторъ.

награжден золотой медалью за свою первую научную работу «Скорость кристаллизации в зависимости от температуры» [3]. Он окончил университет со степенью кандидата химии в 1903 г. и по рекомендации Г. Таммана был оставлен на два года в профессуру [3].

Ненадолго эта научная деятельность была прервана внезапным, но мучительным заболеванием. Потребовалось несколько операций (трепанация черепа), которые блестяще осуществил известный тартуский хирург Вильгельм Вильгельмович Кох. Своему спасителю Бородовский посвятил впоследствии наиболее важное исследование «Поглощение бэта лучей радия».

Поразительно обширным был круг интересов В. А. Бородовского. В семейном архиве сохранилось несколько его записных книжек, из которых явствует, что особенно живо он интересовался постановкой народного образования в России и в странах Европы. В. А. Бородовский был знаком с трудами революционных демократов, а портрет Н. Г. Чернышевского был всегда с ним.

В. А. Бородовский страстно любил музыку и сам недурно играл на скрипке. В силу сложившихся обстоятельств он должен был принять участие в воспитании дочерей старшей сестры Анастасии Андреевны. Он и им привил любовь к музыке и настоятельно рекомендовал заниматься иностранными языками.

В годы русской революции в доме, где жил Бородовский, хранилось много запрещенной литературы, к его сестре приезжали какие-то «земляки», и также быстро уезжали. В сентябре 1905 г. на квартире был произведен обыск, но он ничего не дал, так как родные были уже о том предупреждены и подготовились соответствующим образом.

В смоленском землячестве В. А. Бородовский играл видную роль и снискал себе общую любовь и уважение товарищей. Позже, в 1907 г., он стал одним из инициаторов создания народного университета в Смоленске.

В 1905 г. Бородовский уезжает в Геттинген, куда на должность заведующего кафедрой неорганической химии получил в конце 1902 г. приглашение его учитель в Тарту Г. Тамман. По предложению Г. Таммана Совет физико-математического факультета направил В. А. Бородовского для совершенствования в области неорганической и физической химии и особенно для пополнения знаний в области электрохимии, химии силикатов и химии редкоземельных элементов.

В 1907 г. он возвращается в Юрьев, где получает место штатного лаборанта при университете, ставшего вакантным после ухода с кафедры химии Р. Ф. Холлмана, впоследствии профессора в Саратове. Затем Бородовский сдает магистерские экзамены и после защиты диссертации *pro venia legendi* в апреле

1907 г. на тему «Синтез сернистых соединений мышьяка, их кривые плавления и превращения» получает право на чтение лекций.

Вскоре по ходатайству преемника Г. Таммана, Л. В. Писаржевского, В. А. Бородовский в качестве приват-доцента приступил к чтению лекций по новому курсу о радиоактивных веществах. Его вступительная лекция в Тарту «Превращение элементов» состоялась 24(12) октября 1907 г. [3]. На I Менделеевском съезде в 1907 г. В. А. Бородовский, читая доклад «Об энергии радия», был положительно встречен собравшимися. Прекрасное знание иностранных языков позволило В. А. Бородовскому в короткий срок изучить огромную литературу и составить программу своих научных работ.

С 1 апреля 1908 г. он на два года выезжает в Англию, чтобы работать в области радиохимии в лабораториях Резерфорда, Рамзая и Штарка [3]. В Лондоне В. А. Бородовский был исключительно любезно принят У. Рамзаем, получил возможность работать в библиотеке Лондонского королевского общества и посещать заседания Лондонского химического общества. Вскоре в одной из лабораторий Кенсингтона он начинает экспериментальные работы в области радиоактивности. К сожалению, эти исследования пришлось прервать из-за крайне недостаточных средств, выделенных на научную командировку. После нескольких месяцев поиска места, получив благоприятный ответ Дж. Дж. Томсона, он на правах «частного ученого» стал работать в Кавендишской лаборатории в Кембридже.

Летом 1908 г. он недолго гостит у Г. Таммана в Геттингене, где работает в университетской библиотеке. В его дневнике этого времени «отложились» размышления по самым разнообразным вопросам науки и социальной жизни общества. О радиоактивности он пишет: «Теперь я стою над вопросом развития жизни вещества. Удастся ли мне за мелочами разыскать и обнять все связи последовательного происхождения материи (химических элементов)».

В своей записной книжке он опять пишет о своем трудном финансовом положении: «Я вижу, что здесь, в Англии, я растрочу свое здоровье, приеду в Россию инвалидом. В Германии я жил на 25 шиллингов в неделю, но то было в Германии, где жизнь дешевле... Зато работа по радиоактивности в Англии поставлена лучше, чем в Германии». И молодой ученый решает остаться в Англии. Родным он шлет фотографии дома, где жил, рассказывает об англичанах, шутит.

В октябре 1908 г. в лаборатории Дж. Дж. Томсона Бородовский начинает исследование природы α -частиц. В конце 1908 г. по предложению Э. Резерфорда он переходит в его лабораторию, где получает тему, связанную с изучением поглощения β -лучей радия растворами и жидкостями. По окончании исследования Э. Резерфорд дал свой отзыв, который был передан В. А. Боро-

довским после возвращения в Россию руководству факультета в приложение к отчету о своей научной командировке.

Результаты этой работы были обобщены в магистерской диссертации (1910), которую он блестяще защитил в Московском университете 29 марта 1911 г. (оппоненты А. Н. Соколов и И. А. Каблуков). О значении этой работы говорят отзывы о ней в печати (в частности, в классическом труде М. Кюри о радиоактивности), лестный отзыв Э. Резерфорда и приглашение остаться в Англии. О последнем обстоятельстве В. А. Бороодовский так писал родным: «Я не приживусь на английской почве и, как лист, занесенный бурей, завяну и погибну, и я решил вернуться в Россию». Возвращаться в Россию пришлось ему на грузовом судне.

После защиты диссертации Бороодовский получил приглашение Московского университета остаться на кафедре химии, но не принял его и возвратился в Тарту, где был избран профессором и стал читать лекции на Юрьевских университетских женских курсах.

Летом 1911 г., получив премию имени Геймбюргера, В. А. Бороодовский поехал в Вену, Берлин, Париж и Стокгольм, где имел намерение познакомиться с новыми исследованиями в области радиоактивности. В Париже он живет две недели, работает в лаборатории Марии Кюри, при ее содействии получает возможность познакомиться с методами переработки радиоактивной руды (он описал их впоследствии в статье, помещенной в журнале «Природа»). В Стокгольме работает у С. Аррениуса над методикой определения атомных весов (использован метод поглощения β -лучей) [4].

В конце сентября того же года он возвращается в Тарту, а в декабре на Втором Менделеевском съезде в Петербурге выступает с докладами «О радиоактивности» и «Об определении атомного веса химических элементов по способу поглощения электронов».

Помимо чтения лекций в Юрьевском университете, где он получил звание доцента, и на Юрьевских женских курсах, Бороодовский ведет экспериментальную работу по извлечению «активных отходов» из Ферганской руды. Из них он получает соли бария и радия. Об условиях, в которых приходилось проводить эти исследования, он сообщает В. И. Вернадскому: «... Выщелачиваю по разным углам: то в университете, то на курсах, то даже на частной квартире... Я выработал свой метод разложения руды... мой метод выгоднее и скорее, чем метод Кюри... Но у меня масса препятствий, нет ни кварцевой посуды, ни тока, ни даже лаборатории... в химической лаборатории университета нет подходящих бань...».

Несмотря на не благоприятные условия для широкого развертывания исследований в области радиоактивности, которые сло-

жились в России в 10-е годы XX века (недостаток средств, штатов), пионеры радиологии — и в их числе Бородовский — достигли значительных результатов.

Разнообразные интересы и значительный опыт, которыми выделялся В. А. Бородовский, его блестящие доклады в Петербурге привлекли внимание к молодому ученому его более старших коллег. Работами Бородовского особенно заинтересовались В. И. Вернадский, Л. А. Чугаев и Н. Г. Егоров. По инициативе последнего В. А. Бородовский был приглашен на вакантное место старшего инспектора в химическую лабораторию Главной палаты мер и весов.

В Петербурге прошли последние три года жизни В. А. Бородовского (1912—1914). Он исследует радиоактивные минералы, читает в качестве приват-доцента курс о радиоактивных веществах в Петербургском университете, разрабатывает методику извлечения радия и других радиоактивных элементов.

Будучи руководителем химической лаборатории, В. А. Бородовский организовал впервые в России столь широкое исследование значительного числа вопросов, связанных с изучением месторождений радиоактивных минералов и их переработкой. В эти годы он подготовил к опубликованию ряд работ, которые сыгнали важную роль в развитии последующих исследований. Под его редакцией осуществляется также перевод книги Ф. Содди «Химия радиоэлементов». В одной из статей этого периода есть такие слова: «Никакие исторические события не могут сравниться с тем открытием, которое передаст в обладание человека неистощимые запасы внутриатомных сил.»

Жизнь В. А. Бородовского оборвалась 10 февраля 1914 г. после тяжелой болезни (рак желудка), которая преждевременно унесла в могилу многих первых радиологов. По мнению родных и близких друзей, непосредственной причиной тяжелого заболевания могла служить ампула с препаратом радия, который В. А. Бородовскому удалось получить из отечественных руд. Этот первый образец — ампулу с радием — он носил в боковом кармане и никогда с ним не расставался.

Первые научные работы по физической химии

Научные интересы А. В. Бородовского сформировались под непосредственным влиянием традиций тех научных школ, где ему пришлось работать. Хотя все его работы принадлежат к области физической химии, все-таки можно в короткой научной деятельности В. А. Бородовского весьма отчетливо различить два периода, рубежом между которыми является конец 1907 и начало 1908 года. На первом этапе, т. е. с начала научной работы в Тарту до длительной заграничной командировки (1908—1910), он

полностью посвятил себя изучению проблем гетерогенного равновесия и кинетики фазовых превращений. Изучение этих проблем было начато В. А. Бородовским в Тарту под руководством своего учителя Г. Таммана уже в студенческие годы и, по существу, представляет собой дальнейшее уточнение и развитие идей Таммана об основных закономерностях агрегатных превращений.

Густав Тамман (1861—1938), один из крупнейших физико-химиков конца XIX и первой трети XX века, разработал в те годы, когда Бородовский был в Тарту студентом, основы общей теории кинетики и термодинамики фазовых превращений [5, 6]. Во многих своих трудах по металлическим сплавам, жидким и твердым растворам он развивал идеи Менделеева [7, 8]. Г. Тамман, ученик известного профессора Карла Шмидта (1822—1894), окончил Тартуский университет в 1882 г. и работал здесь в течение 20 лет, сначала лаборантом и приват-доцентом, а с 1892 до 1903 г. профессором [5, 6]. Интерес Таммана к физической химии, к новейшему направлению конца XIX века, пробудили его университетские преподаватели И. Лемберг и знаменитый Вильгельм Оствальд. В Тартуском университете, в одном из первых в нашей стране, в конце 60-х годов студентам-химикам было начато чтение (И. Лемберг) курса физической химии (под названием «стехнометрия») и проведение соответствующих практических работ (В Оствальд) [9]. После ухода К. Шмидта с кафедры химии в 1892 г. физико-химические исследования Таммана и его учеников занимали ведущее положение среди других химических исследований. В 1904 г. Менделеев писал: «Нынче пришло иное время, когда так называемая физическая химия или, правильнее сказать, часть теоретической химии, где учение о химических равновесиях наиболее важно, стала занимать несомненно первое место, как видно даже из того, что высшими представителями нашей науки в настоящее время считаются ван't Гофф в Берлине, Рамзай в Лондоне, Дьюар и Ливенг в Кембридже... К числу таких лиц относится и... мой уважаемый друг Густав Августович Тамман, оставивший после себя вакантную кафедру и целую школу своих последователей...» [10].

Физико-химические традиции успешно были продолжены Тамманом также в учебной работе, он регулярно читал курс физической химии, в котором много внимания уделялось новейшим достижениям в этой молодой науке, в том числе и трудам Д. И. Менделеева. По словам А. В. Скворцова, работавшего в Главной палате мер и весов еще при Менделееве, а потом при Егорове, В. А. Бородовский привез в 1912 г. в Главную палату этот курс лекций в записи студента-химика П. Фильхерта (P. Filchert) *.

* Первая часть курса написана по-немецки, вторая — по-русски.

В 1901 г., будучи студентом третьего курса, В. А. Бородовский написал работу «Скорость кристаллизации в зависимости от температуры», которая была позже напечатана в «Zeitschrift für physikalische Chemie» [11].

В этой своей первой научной работе, тема которой предложена Г. Тамманом, В. А. Бородовский изучил зависимость скорости кристаллизации пяти соединений (4 органических и ортофосфорная кислота) от степени переохлаждения расплава и от условий отвода теплоты кристаллизации. При выполнении работы обращает на себя внимание стремление молодого исследователя к достижению высокой точности измерений, все изучаемые препараты были подвергнуты глубокой очистке многократной перекристаллизацией из подходящих растворителей. Полученные результаты были изображены в виде графических зависимостей скорости кристаллизации от степени переохлаждения. По точкам излома этих кривых автор обнаружил образование нескольких полиморфных модификаций при кристаллизации изученных веществ. Им была установлена зависимость закономерностей кристаллизации от условий отвода теплоты, также было показано, что по мере роста скорости отвода теплоты кристаллизации условия роста кристаллов приближаются к изотермическим, а максимальная скорость кристаллизации смещается в сторону более высоких температур. Результаты работы являлись весьма ценным экспериментальным вкладом в развитие учения Таммана о зависимости скорости кристаллизации от условий.

За первой работой скоро последовали и другие исследования. Интересные результаты были получены в совместной работе В. А. Бородовского с А. Д. Богоявленским при изучении полной диаграммы состояния двухкомпонентной системы из *n*-бромтолуола и *n*-дибромбензола [12]. Ими было найдено, что кривые плавления *n*-бромтолуола и *n*-дибромбензола являются весьма своеобразными, здесь как бы совмещены два типа кривых плавления — изоморфных веществ и веществ, образующих эвтектическую смесь. Авторы работы обнаружили при изучении смеси этих соединений весьма интересный пример неполного изоморфизма, а именно, *n*-дибромбензол при смешении с *n*-бромтолуолом изменяет свою устойчивую моноклиническую кристаллическую форму в ромбическую и образует изоморфные кристаллы, в то время как *n*-бромтолуол находится только в ромбической форме и с моноклиническими кристаллами *n*-дибромбензола изоморфных смесей не образует, а дает с ними смесь определенного состава, аналогичную эвтектической, но не являющуюся истинной эвтектической смесью, поскольку температура ее плавления выше, чем у одного чистого компонента. В то же время кривые равновесия жидкости с паром являются для этой системы обычными. Эти интересные явления, обнаруженные А. Д. Богоявленским и В. А. Бородовским, в дальнейшем были изучены А. Д. Бо-

говявленским с сотрудниками (Н. А. Сахаров, Н. И. Виноградов и др.).

Если рассмотренные выше две работы были посвящены изучению агрегатных превращений органических соединений, то в третьем исследовании В. А. Бородовский выбрал объектом изучения смесь серы с мышьяком. В работе «Синтез сернистых соединений мышьяка; их кривые плавления и превращения», опубликованной в 1905 г. в «Протоколах Общества естествоиспытателей при Юрьевском университете» [13], он поставил перед собой задачу составить диаграмму состояния системы «сера + мышьяк» и идентифицировать образующиеся при плавлении этих смесей химические соединения не только по сингулярным точкам на диаграмме состояния, но и путем неорганического синтеза соответствующих соединений. Эта задача была весьма трудоемкая и трудная, поскольку смеси из серы и мышьяка очень плохо кристаллизуются и имеют склонность к образованию стеклообразных сплавов. Однако остроумным комбинированием термометрических измерений с колориметрическими В. А. Бородовскому удалось получить кривые плавления для широкой области относительных концентраций компонентов, лишь в интервале от 20 до 60% As в системе кривая плавления не была осуществлена. В доступной для измерений области кривые плавления изученной системы имели два максимума, координаты которых отвечают плавящимся конгруэнтно химическим соединениям As_2S_3 (красный аурипигмент) и $As_2S_2^*$ (черный реальгар). В. А. Бородовский на основе своих данных показал, что As_4S_3 (диморфин) не является химическим соединением определенного состава, хотя некоторые авторы до того времени считали его самостоятельным химическим соединением. Он определил весьма точно и температуры плавления и кипения этих соединений, полученные им результаты лишь на несколько градусов отличаются от принятых в настоящее время значений. Кроме указанных соединений, В. А. Бородовский указал на возможное существование инконгруэнтно плавящегося соединения As_3S . Им установлена также кривая превращения устойчивых кристаллических модификаций при более высоких температурах в другие формы, являющиеся равновесными в области низких температур.

Все полученные данные путем термического анализа были Бородовским дополнительно проверены синтезом соответствующих соединений мышьяка с серой, изучением их кристаллического строения и определением основных физических постоянных.

Результаты этой части работы, касающейся термического анализа изучаемой системы, были доложены на заседании Общества

* В настоящее время принято это соединение обозначать формулой As_4S_4 .

естественноиспытателей в Тарту в декабре 1903 г., а в 1907 г. Боро-довский представил всю работу как доклад на право чтения лекций [14].

О результатах этих работ В. А. Бородовский написал сам в отчете Совету физико-математического факультета 20 декабря 1906 г. [15]. В этом отчете он отмечает, что начало 1905 г. провел в больнице и принужден был заняться литературным трудом, посещая химическую библиотеку имени Лугинина при Московском университете, а также семинары. Он сообщает, что читал сочинения Бертло, Дюгема по термохимии и термодинамике, и далее пишет: «... я познакомился с профессором физики Лебедевым, и это знакомство сделало для меня возможным посещение тех собраний, где читались рефераты. На одном из этих собраний и сам Лебедев делал доклад «О действии металлов на светочувствительную фотографическую пластинку». В свою очередь, я взял на себя обязанность познакомить этот кружок с обобщениями Таммана «О пределах кристаллического и жидкого состояний» [15].

Из этой записи мы выяснили, почему в Геттингене, куда Бородовский приехал в марте 1905 г., он не смог заняться предполагаемым исследованием «в области бинарных смесей» — отсутствие 300 марок для уплаты за материалы и место в лаборатории. Поэтому Бородовский вынужден был ограничиться посещением лекций по термодинамике и электрохимии профессоров Прандтля и Симона. Тогда же Бородовский начал переводить книгу Wilder'a Bancroft'a «The Phase rule» и составил конспект работы Б. Розебома «Гетерогенные равновесия с точки зрения учения о фазах: 1) системы из одного компонента, 2) системы из двух компонентов.»

Вернувшись в Тарту, Бородовский принялся за завершение работы «О сернистых соединениях мышьяка; кривые плавления и превращения этих соединений», которую он выполнил еще в 1903—1904 гг. (рукопись работы была отправлена Тамману).

В заключении по этому отчету Л. А. Писаржевский писал, что В. А. Бородовский надлежащим образом использовал время для пополнения своих знаний в различных областях физической химии и «основательно изучил наиболее важные отделы физической химии, в чем я мог удостовериться на его магистерском экзамене по химии» [15]*.

Работы по радиологии

21 декабря 1907 г. на совместном заседании секции физики и химии В. А. Бородовский сделал доклад «Об энергии радия» [16].

* Авторы выражают признательность В. А. Поздышевой, отыскавшей в архиве отчет В. А. Бородовского, оставшийся до сих пор не известным его биографам.

Энергия радиоактивного распада, энергия, заключенная в ядре атома и во много раз превышающая «химическую энергию», — вот основная проблема, которой заинтересовался молодой ученый: «Естественнонаучная мысль, — говорил он, — в первый раз с удивлением стоит перед тем фактом, что в столь малом объеме пространства, какой занимает один грамм радия (менее одного кубического сантиметра), сосредоточен такой громадный запас энергии... Одна тонна самого сильного взрывчатого вещества нитроглицерина во время взрыва развивает почти столько же тепла, сколько один грамм радия, с тем существенным отличием, что нитроглицерин отдает свою энергию сразу, а радий постепенно в течение нескольких десятков тысяч лет» [16]. И далее: «Завладеть бы этой энергией?! Подчинить бы ее человеку?! Техники уже вычислили, что нескольких килограммов эманции радия... достаточно для того, чтобы перевести громадные океанские пароходы из Европы в Америку и обратно!... Но килограммов этих еще нет, и выделение радиоактивной энергии пока еще вне человеческой воли... Никакие физические и химические силы не в состоянии как-нибудь замедлить или ускорить процесс радиоактивного распада... и пока даже еще не видно, с какой стороны нужно взяться за решение этого вопроса, чтобы использовать внутриатомную энергию радиоактивных веществ?» [16].

Последовавшие вслед за этим экспериментальные и теоретические работы В. А. Бородавского были направлены на решение трех основных проблем: 1) рассмотрение природы радиоактивного излучения; 2) изучение его взаимодействия с окружающей средой; 3) разработка способа извлечения радия из минеральных источников (руд).

По первой проблеме в вышеназванной статье он писал, что радиоактивность есть общее свойство материи, всякое вещество медленно, но неуклонно эволюционирует, на пути его перехода от форм менее устойчивых к формам более устойчивым выделяется громадный запас внутриатомной энергии (здесь же он отмечает тесную связь с одной из проблем космической физики — единой теорией происхождения и эволюции планет).

Основная работа В. А. Бородавского — «Поглощение бета лучей радия» издана в Тарту в 1910 г. [17]. О ней сам автор писал, что первоначально предполагалось озаглавить настоящее сочинение таким образом: «Поглащение бета лучей радия растворами и жидкостями.» Прежде всего исследовалось поглощение в растворах: изменяется ли характер поглощения от концентрации электролитов, отличается ли поглощение в растворах электролитов и неэлектролитов. «Но по мере того, как наши опыты, — продолжает В. А. Бородавский, — все яснее и яснее убеждали нас в том, что поглощение бета лучей в растворах носит характер аддитивности, мы постепенно перенесли свой интерес на самые бета частицы (электроны), на процесс их про-

хождения через материю и особенно через химические элементы» [17]. В результате опыты стали проводиться и с порошкообразными телами.

Интересно, что в связи с обсуждением вопросов поглощения β -лучей растворами Бородовскому пришлось рассмотреть основные теории растворов. Он выступает при этом как приверженец менделеевского учения о растворах и рассматривает, в частности, идеи американского последователя Д. И. Менделеева известного физико-химика Гарри Джонса, автора сольватной теории растворов.

Это исследование увенчалось следующими результатами: было доказано, что ни от концентрации растворов, ни от степени диссоциации поглощение β -лучей радия не зависит, оно находится в зависимости от строения атомов и количества тех элементов, которые присутствуют в поглощающей среде.

Часть этой работы была опубликована в иностранных журналах (в конце монографии дан на английском языке короткий «Abstract») и была широко использована авторами работ о радиоактивности (Э. Резерфорд, М. Кюри и др.).

Правда, «содержание» самого β -излучения не было достаточно хорошо выявлено и при выполнении исследования у Бородовского не раз возникали трудности в интерпретации некоторых данных (см., например [17], стр. 42), но тем не менее это исследование знаменительно еще и тем, что является образцовым с исторической и методологической точки зрения. Бородовским дан полный анализ работ по теме, а также анализ понятий [17] и оценка методов измерений. На основании проведенной работы Бородовский предложил новый метод измерения порядка величины атомного веса элемента (на поглощение β -лучей внешней средой [18]).

В этой работе Бородовский установил также количественную зависимость поглащающей способности элементов:

$$K = \frac{a}{\sqrt{A}},$$

где K — постоянная поглощения для группы элементов; a — поглощение на 1 г химического элемента; A — атомный вес элемента [17].

В заключительных строках монографии Бородовский сообщил также, что при обсуждении его доклада на заседании Русского Физико-Химического Общества 10 апреля 1910 г. П. И. Вальден предложил ввести понятие об атомном поглощении электронов вместо «граммового» поглощения, которое применялось докладчиком. В. А. Бородовский согласился, что «величина атомного поглощения является более характерным признанием для хими-

ческого атома, чем величина поглощения для грамм-массы химического элемента...» [17].

Конечно, с тех пор многое изменилось в решении подобных вопросов и в одной из современных работ мы можем прочитать такие слова: «Как далеко ушла наука от привычных нам со школьной скамьи утверждений, что на радиоактивность не влияют никакие внешние условия, ни давление, ни температура, ни химические свойства среды! Оказывается, все дело в том, с какой полнотой и точностью наблюдаются свойства радиоактивных ядер или распадающихся частиц [19].

В Тартуском университете В. А. Бородовский провел также ряд работ по определению атомных весов элементов и по определению радия в ферганских рудах. Эти работы явились важной составной частью в общем звене радиологических исследований, которые были начаты пионерами в этой области науки. Такие исследования проводились тогда в России лишь в четырех городах: Петербурге, Москве, Одессе и Тарту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чугаев Л. А., Избранные труды, т. III. Изд-во АН СССР, М., 1962, стр. 425—427.
2. Зайцева Л. Л., Вопросы истории естествознания и техники, 1960, вып. 10, стр. 93.
3. ЦГИА ЭССР (Тарту), ф. 402, оп. 3, ед. хр. 170.
4. Зайцева Л. Л., Вопросы истории естествознания и техники, 1956, вып. 2, стр. 124.
5. Ряго Н. Я., Труды ин-та истории естествозн. и техники, 12, 117 (1956).
6. Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 182 (1966).
7. Макареня А. А., Из истории техники Латв. ССР, 5, 1964, стр. 213.
8. Макареня А. А., Поздышева В. А., Из истории естествознания и техники Прибалтики, I. Изд-во «Зинатне», Рига, 1972, стр. 123.
9. Менделеев Д. И., Сочинения, 23. Изд-во АН СССР, Л.—М., 1952, стр. 377.
10. Bogodowsky W., Z. phys. Chemie, 43, 75 (1903).
11. Бородовский В., Богоявленский А., ЖРФХО, 34, 559 (1904).
12. Бородовский В. А., Протоколы Общества Естествоиспытателей при Императорском Юрьевском Университете, 14, 159 (1905).
13. Пальм У., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 251 (1968).
14. ЦГИАЛ, ф. 733, оп. 153, ед. хр. 484.
15. Бородовский В. А., ЖРФХО, 40 (часть хим.), 460 (1908).
16. Бородовский В. А., Поглощение бета-лучей радия. Типография К. Маттисена, Юрьев, 1910.
17. Зайцева Л. Л., Фигуровский Н. А., Исследования явлений радиоактивности в дореволюционной России. Изд-во АН СССР, М., 1951.
18. Гольдманский В. И., На границе физики и химии. Изд-во «Знание», М., 1972, стр. 4.

Поступила: 18/II 1972.

V. A. BORODOVSKI JA TEMA OSA KODUMAISE KEEMIA TEADUSE ARENGUS

O. I. Tverjanovitš, A. A. Makarenja, U. V. Palm

Resümee

Tartu ülikoolis õppis ja töötas seejärel ligi kümme aastat üks kodumaise radiokeemia pioneere Vassili Andrejevitsš Borodovski (1878—1914). Oma lühikese teadusliku tegevuse algperioodil V. A. Borodovski uuris faasiliste muundumiste kineetikat ja tasakaalu, pärastpoole (alates 1908. a-st) pühendus ta täielikult radioaktiivsuse probleemidele. Selles valdkonnas saavutatud peamised tulemused on summeeritud tema põhiteoses «Raadiumi β -kiirguse neeldumine» (1910).

V. A. BORODOVSKI AND HIS ROLE IN DEVELOPMENT OF CHEMISTRY

O. I. Tveryanovitš, A. A. Makarenya, U. V. Palm

Summary

One of the pioneers of radiochemistry in Russia V. A. Borodovski (1878—1914) studied chemistry in the Tartu University and after graduating was working here during almost ten years. In the beginning of his scientific activity V. A. Borodovski studied the kinetics and equilibrium of the phase transitions, afterwards (from the year of 1908) he completely devoted himself to the investigation of the problems of radioactivity and he was working some times in the laboratories of J. J. Thomson and E. Rutherford. The main results obtained in this field were summarized in the monograph «Absorption of β Rays of Radium» (Tartu, 1910).

SISUKORD — ОГЛАВЛЕНИЕ

Л. Тохвер, Ю. Тамм, В. Паст. Хронопотенциометрическое изучение адсорбционных свойств никелевого электрода в щелочном растворе	3
L. Tohver, J. Tamm, V. Past. Nikkelelektroodi adsorptsiooniliste omaduste uurimine leeliselises lahuses kronopotsiomeetriliste meetoditega. <i>Resümee</i>	7
L. Tohver, J. Tamm, V. Past. A Chronopotentiometric Study of Adsorption Properties of Electropolished Nickel in Alkaline Solutions. <i>Summary</i>	8
А. Саабас, Ю. Тамм. Изучение импеданса никелевого электрода в щелочном растворе	9
A. Saabas, J. Tamm. Nikkelelektroodi impedantsi uurimine leeliselises lahuses. <i>Resümee</i>	13
A. Saabas, J. Tamm. A Study of the Impedance of a Nickel Electrode in Alkaline Solution. <i>Summary</i>	13
А. Алумаа, У. Пальм. Изучение адсорбции бензилового спирта на висмутовом электроде	14
A. Alumaa, U. Palm. Bensüülalkoholi adsorptsiooni uurimine vismutelektroodil. <i>Resümee</i>	19
A. Alumaa, U. Palm. Study of Adsorption of Benzyl Alcohol on Bismuth Electrode. <i>Summary</i>	19
А. Алумаа, У. Пальм. Изучение адсорбции некоторых ароматических соединений на висмутовом электроде	21
A. Alumaa, U. Palm. Mõningate aromaatsete ühendite adsorptsiooni uurimine vismutelektroodil. <i>Resümee</i>	26
A. Alumaa, U. Palm. Adsorption Study of Some Aromatic Compounds on Bismuth Electrode. <i>Summary</i>	27
Т. Тенно, У. Пальм. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику выделения водорода на висмуте в кислой среде	28
T. Tenno, U. Palm. Kaksikkihi ehituse mõju vesiniku katoodse eraldumisreaktsiooni kineetikale vismutelektroodil happelises keskkonnas. <i>Resümee</i>	33
T. Tenno, U. Palm. Influence of Structure of Double Layer on Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Bismuth Electrode in Acid Solutions. <i>Summary</i>	33
Т. Тенно, У. Пальм. О катодном выделении водорода на висмуте в присутствии поверхностно-активных анионов в растворе	34

T. Tenno, U. Palm. Vesiniku katoodsest eraldumisest vismutil pind-aktiivseid anioone sisaldavatest lahustest. <i>Resümee</i>	40
T. Tenno, U. Palm. Cathodic Hydrogen Evolution on Bismuth in Solutions of Surface-active Anions. <i>Summary</i>	40
Р. Пуллеритс, М. Молдау, У. Пальм, В. Паст. Сравнительное изучение адсорбции нормального и изопропилового спиртов на границах раствор/воздух и раствор/висмут	41
R. Pullerits, M. Moldau, U. Palm, V. Past. Normaali- ja isopropüülalkoholi adsorptsiooni võrdlev uurimine piirpindadel lahus/õhk ja lahus/vismut. <i>Resümee</i>	47
R. Pullerits, M. Moldau, U. Palm, V. Past. Comparative Study of Adsorption of Normal and Isopropyl Alcohols on Solution/Air and Solution/Bismuth Interfaces. <i>Summary</i>	47
А. Калдалу, А. Тюйр, Г. Весман, В. Лoodmaa. Влияние примеси бора на анодное окисление порошкового серебряного электрода	48
A. Kaldalu, A. Tüür, G. Vesman, V. Loodmaa. Boori lisandi mõju pulbrilise hõbeelektroodi anoodsele oksüdatsioonile. <i>Resümee</i>	52
A. Kaldalu, A. Tüür, G. Vesman, V. Loodmaa. Influence of Boron Admixture Upon the Anodic Oxidation of Porous Silver Electrode. <i>Summary</i>	52
Д. Кубышкин, В. Лoodmaa. Изучение влияния примесей ртути, мышьяка и цианид-иона на внедрение калия и бария в свинцовый катод	53
D. Kubõškin, V. Loodmaa. Elavhõbeda, arseeni ja tsüaniidiooni mõju uurimine kaaliumi ja baariumi sissetungimisele pliiakatoodi. <i>Resümee</i>	56
D. Kubõškin, V. Loodmaa. Investigation of the Influence of Hg, As ₂ O ₃ and KCN Admixtures on the Incorporation of Potassium and Barium in the Lead Cathode. <i>Summary</i>	57
А. Кооритс. К применению двуокиси хлора в процессе очистки природной воды	58
A. Koorits. Kloordioksiidi kasutamisest looduslike vete puhastamisel. <i>Resümee</i>	62
A. Koorits. Über die Anwendungsmöglichkeit des Chlordioxides zur Reinigung des natürlichen Wassers. <i>Zusammenfassung</i>	62
Х. Лаанпере, П. Тюйр. О концентрировании и извлечении никеля из сточных вод путем ионного обмена	63
H. Laanpere, P. Tüür. Nikli kontsentreerimisest ja eraldamisest heitvetestioonivahtuse meetodil. <i>Resümee</i>	67
H. Laanpere, P. Tüür. Concentration and Separation of Nickel Ions from Sewage by the Ion Exchange. <i>Summary</i>	68
Х. Вахеметс, Л. Лейс, М. Риканд, Л. Суйт, Ф. Шемякин. К вопросу очистки катионита КУ-2-(Na, H) в условиях комплексообразования	69
H. Vahemets, L. Leis, M. Rikand, L. Suit, F. Semjakin. KU-2-(Na, H) puhastatavusest kompleksimoodustamise tingimustes. <i>Resümee</i>	74

H. Vahemets, L. Leis, M. Rikand, L. Suit, F. Shemya-kin. Purification of KU-2-(Na, H) in the Conditions of Complex Formation. <i>Summary</i>	75
A. Туулметс. К анализу параллельных обратимо-последовательных реакций	76
A. Tuulmets. Lisaks paralleelsete pöörduvate konsekutiivreaktsioonide analüüsile. <i>Resümee</i>	81
A. Tuulmets. A Contribution to the Analysis of Competitive Reversible Consecutive Reactions. <i>Summary</i>	81
Э. Мыттус, Т. Илометс. О синтезе 9-алкилфлуоренов	82
E. Mõttus, T. Ilomets. 9-Alküülfluoreenide sünteesist. <i>Resümee</i>	87
E. Mõttus, T. Ilomets. On Synthesis of 9-alkylfluorenes. <i>Summary</i>	87
Т. Илометс, С. Сальм. Исследования в области пелойдных высокомолекулярных веществ гуминокислотного характера. I	88
T. Ilomets, S. Salm. Humiinhappelise iseloomuga peloidsete kõrgmolekulaarsete ühendite uurimine. I. <i>Resümee</i>	92
T. Ilomets, S. Salm. Investigations in the Field of Peloidic Humic Acids. I. <i>Summary</i>	92
Т. Илометс, С. Сальм. Исследования в области пелойдных высокомолекулярных веществ гуминокислотного характера. II	94
T. Ilomets, S. Salm. Humiinhappelise iseloomuga peloidsete kõrgmolekulaarsete ühendite uurimine. II. <i>Resümee</i>	101
T. Ilomets, S. Salm. Investigations in the Field of Peloidic Humic Acids. II. <i>Summary</i>	101
Э. Сийгур, Т. Илометс. Изучение эстеразной активности яда кобры электрофорезом в крахмальном геле	102
E. Siigur, T. Ilomets. Kobra (<i>Naja naja oxiana</i>) mürgi esteraase aktiivsuse uurimine tärglisgeelelektroforeesil. <i>Resümee</i>	106
E. Siigur, T. Ilomets. Investigation of Cobra (<i>Naja naja oxiana</i>) Venom Esterases by Starch Gel Electrophoresis. <i>Summary</i>	106
М. Алумаа, Т. Илометс. Исследование чернил и красителей методом электрофореза	107
M. Aluma a, T. Ilomets. Tintide ja värvide elektroforeetiline uurimine. <i>Resümee</i>	109
M. Aluma a, T. Ilomets. Investigation of Inks and Dyes by Electrophoresis. <i>Summary</i>	109
Х. Лаанпере, А. Тьльдсепп. О некоторых вопросах изучения структуры знаний студентов	110
H. Laanpere, A. Tõldsepp. Üliõpilaste teadmiste struktuuri uurimise mõningaid küsimusi. <i>Resümee</i>	115
H. Laanpere, A. Tõldsepp. Einige Probleme über die Untersuchung der Struktur der Kenntnisse von Studenten. <i>Zusammenfassung</i>	115
Б. Я. Розен. Г. И. Гесс — выдающийся педагог и методист	116
B. J. Rosen. H. I. Hess — väljapaistev pedagoog ja metoodik. <i>Resümee</i>	122

В. J. Rosen. H. I. Hess — Outstanding Teacher and Methologist. <i>Summary</i>	122
О. И. Тверьянович, А. А. Макареня, У. В. Пальм. В. А. Бородовский и его роль в развитии отечественной химии	123
O. I. Tverjanovitš, A. A. Makarenja, U. V. Palm. V. A. Borodovski ja tema osa kodumaise keemiateaduse arengus. <i>Resü- mee</i>	136
O. I. Tveryanovitš, A. A. Makarenya, U. V. Palm. V. A. Borodovski and His Role in Development of Chemistry. <i>Summary</i>	136

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

VIII

На русском языке

Резюме на эстонском, английском и немецком языках
Тартуский государственный университет, ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18

Ответственный редактор У. Пальм

Корректоры В. Логинова, А. Норберг, О. Муттъ

Сдано в набор 26/X 1972 г. Подписано к печати 28/XII 1972 г. Бумага типографская № 1.
60×90.¹/₁₆. Печ. листов 8,75 + 4 вклейки. Учетно-изд. листов 9,8. Тираж 500 экз.
МВ-11425. Заказ № 6434.

Типография им. Хауса Хейдеманна, ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. I

Цена 95 коп.